シアノビフェニル基を末端に持つフラロデンドロンの合成と液晶性

岡山大学大学院 環境学研究科 酒向祐輝・高口 豊
信州大学大学院 総合工学系研究科 市原正寛・太田和親

Synthesis and Liquid Crystallinity of Fullerodendron Having Cyanobiphenyl Groups at the Terminals

Yuuki Sako^{*1}, Yutaka Takaguchi^{*1}, Masahiro Ichihara^{*2}, and Kazuchika Ohta^{*2}

^{*1} Graduate School of Environmental Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama 700-8530, Japan

^{*2} Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

Abstract : Liquid-crystalline fullerodendron having cyanobiphenyl terminals was synthesized via Diels-Alder reaction of corresponding anthryl dendron and C₆₀. The liquid-crystalline properties of the fullerodendron was investigated by polarized optical microscopy, differential scanning calorimetry, and X-ray diffraction. Interestingly, the fullerodendron give rise to thermotropic smectic B phase, in which the hexagonal packing arrangement of C₆₀ moiety is observed.

(Received 1 July, 2008 ; Accepted 17 July, 2008)

1. 緒 言

有機半導体材料開発はユビキタスネットワーク社会に対応したウェアラブルコンピュータをはじめとする軽量かつ柔軟なデバイス作製の観点から重要と考えられている。フラレーン(C₆₀)はn型有機半導体として高い移動度(0.56 cm²V⁻¹s⁻¹)を示すことや[1], 光電子受容体として高い機能を持つことが報告されており[2], その材料分野への応用が強く期待されている。しかし、フラレーンは炭素材料特有の強い凝集力によって溶媒への分散性や他の材料との混和性が低く、薄膜デバイス作製には多くの問題点が指摘されている。また、フラレーンを電界効果トランジスター(FET)や有機薄膜太陽電池へと応用する上では、導電パスとなるC₆₀-C₆₀間の距離を密接に保ちながら、他の材料との界面の親和性や製膜性を向上させる必要がある。こうした問題を解決するため、フラレーン誘導体の合成およびフラレーンの分子配列制御について多くの研究が報告されている[3-6]。特に、フラレーンに樹木状多分岐高分子(デンドロン)が結合したフラロデンドロン[7,8]は、高い溶解性と製膜性を持ち、デンドロン部位の効果によりフラレーンの凝集力のコントロールが可能であるため注目されている。更に最近、サーモトロピック液晶性を示すフラロデンドリマーの合成と物性についていくつかの報告があり[9-12], フラレーン誘導体の分子配列制御による薄膜デバイスの性能向上の期待が高まって

いる。しかし、報告されているフラロデンドロンのサーモトロピック液晶(Smectic A相, Columnar相)を詳細に調べてみると、フラレーンあるいはフラレーンの会合体は、その置換基により孤立化しており、C₆₀-C₆₀間の距離が長い。ため、フラレーン同士のネットワーク構造構築による導電パスの形成には不向きであることが分かる。一方、我々は、フラロデンドロンを利用した自己組織化プロセスによる薄膜の作製と薄膜中の分子配列制御について検討し、デンドロン部位の構造に応じた分子配列制御により単分子膜および2分子膜が得られることを明らかにしている[13]。X線反射率測定の詳細な解析から、2分子膜中のフラレーン層の密度は、結晶性のフラレーンに比較的近く、フラレーン同士のネットワーク構造が保持されていることが分かっている。また、このフラロデンドロンを用いて有機薄膜FETデバイスを作製したところ、スピンコート膜において1.4 × 10⁻³ cm²V⁻¹s⁻¹[14], LB膜において2.7 × 10⁻³ cm²V⁻¹s⁻¹[15]の移動度が観測され、上記の考察が支持される。そこで、本報告では、フラロデンドロンの自己組織化によるフラレーンのネットワーク構造構築を目的とした、フラロデンドロンの末端へのメソゲン官能基(シアノビフェニル基)の導入と、得られた新規フラロデンドロンの分子配列、特に、サーモトロピック液晶性について述べる。

2. 実験方法

2.1 測定装置と試薬

核磁気共鳴スペクトル(NMR)はJEOL AL-300 spectrometerにより測定し、TMSを内部標準物質として用いた。Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectroscopy (MALDI-TOF MS)はBruker autoflex mass spectrometerを用い、マトリックスとしてdithranol(1,8,9-anthracenetriol)を用いた。UV-vis-NIRスペクトルはSHIMADZU UV-3150を用いた。示差走査熱量測定(DSC)はSHIMADZU DSC-60を用いた。X線回折(XRD)は、Rigaku RADにて測定した。X線源はCu K α である。

末端置換基にアミンを持つ1世代アントリルデンドロン(G1.0(NH₂)₂)は、以前に報告した方法を用いて合成した[8]。C₆₀はフロンティアカーボン株式会社のもを使用した。その他の溶媒、試薬はAldrich、関東化学株式会社、和光純薬工業株式会社、東京化成工業株式会社より購入したものをを使用した。

2.2 アントリルデンドロン(G2.0(CB)₄)の合成

末端置換基にアミンを持つ1世代アントリルデンドロン(G1.0(NH₂)₂) (0.200 g, 0.41 mmol)およびAcrylic acid 6-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy)-hexyl ester(1.135 g, 3.25 mmol)のDMF溶液(5 ml)を窒素雰囲気下、50℃で1週間加熱撹拌した。DMFを減圧留去した後、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル, eluent: CHCl₃ / CH₃OH = 40 / 1)にて精製し、末端置換基にシアノビフェニルを持つ2世代アントリルデンドロン(G2.0(CB)₄) (0.184 g, 0.097 mmol, 収率24%)を得た。

G2.0(CB)₄: ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.30 - 1.44 (m, 16H), 1.55 (t, J = 6.9 Hz, 8H), 1.67 (t, J = 6.6 Hz, 8H), 2.25 (t, J = 6.9 Hz, 8H), 2.32 (q, J = 5.7 Hz, 8H), 2.56 (t, J = 6.6 Hz, 8H), 2.65 (brs, 2H), 2.77 (brs, 4H), 3.14 (q, J = 5.7 Hz, 4H), 3.58 (brs, 2H), 3.88 (t, J = 6.3 Hz, 8H), 3.95 (t, J = 6.9 Hz, 8H), 6.85 - 6.89 (m, 10H), 7.38 - 7.44 (m, 10H), 7.52 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 7.58 (d, J = 8.4 Hz, 8H), 7.90 - 7.93 (m, 4H), 8.33 (s, 1H), 8.46 (s, 1H), 8.64 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 25.6, 28.5, 29.0, 32.6, 33.8, 37.1, 37.9, 48.9, 49.4, 52.5, 52.6, 64.4, 67.8, 77.2, 110.0, 115.0, 117.2, 118.4, 118.5, 119.0, 121.2, 123.4, 124.1, 124.6, 126.0, 126.1, 126.8, 127.0, 128.1, 128.3, 128.6, 130.7, 131.3, 132.1, 132.5, 134.0, 144.4, 145.1, 159.6, 172.6; MALDI-TOF MS for C₁₁₅H₁₂₉N₁₀O₁₅: m/z calcd 1889.956 [MH⁺]; found, 1890.616.

2.3 フラロデンドロン(C₆₀[G2.0(CB)₄])の合成

窒素雰囲気下、G2.0(CB)₄ (0.172 mmol, 0.091 mmol)およびC₆₀ (0.131 mg, 0.182 mmol)の*o*-ジクロロベンゼン溶液(10 ml)を、50℃にて3週間加熱撹拌した。溶媒を留去したのち、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル, eluent: CHCl₃ / CH₃OH = 40 / 1)にて精製し、末端置換基にシアノビフェニルを持つ2世代フラロデンドロン(C₆₀[G2.0(CB)₄]) (0.090 mg, 0.035 mmol, 収率38%)を得た。

C₆₀[G2.0(CB)₄]: ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.42 - 1.53 (m, 16H), 1.64 - 1.69 (m, 8H), 1.79 - 1.83 (m, 8H), 2.33 - 2.40 (m, 16H), 2.33 - 2.71 (m, 10H), 2.80 - 2.90 (brs, 4H), 3.18 (brs, 4H), 3.65 (brs, 2H), 3.99 (t, J = 6.3 Hz, 8H), 4.07 (t, J = 6.6 Hz, 8H), 5.84 (s, 1H), 5.88 (s, 1H), 6.90 (brs, 2H), 6.97 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 7.49 - 7.52 (m, 10H), 7.62 (d, J = 8.4 Hz, 8H), 7.67 (d, J = 8.4 Hz, 8H), 7.76 (brs, 2H), 7.82 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.00 (brs, 1H), 8.13 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.48 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 25.8, 28.6, 29.1, 32.6, 33.8, 37.3, 37.8, 49.0, 49.3, 52.4, 52.6, 58.1, 58.2, 64.6, 67.9, 72.32, 72.34, 77.2, 110.0, 125.1, 125.61, 125.62, 125.7, 125.88, 125.92, 126.0, 126.53, 126.57, 126.9, 127.39, 127.71, 128.22, 128.25, 128.3, 128.6, 131.2, 132.0, 132.7, 132.9, 133.6, 136.75, 136.76, 136.82, 136.83, 136.84, 136.86, 136.87, 139.72, 139.75, 139.77, 139.79, 144.43, 144.44, 144.45, 144.48, 144.49, 144.7, 145.07, 145.1, 145.24, 145.27, 145.41, 146.02, 146.04, 146.26, 146.29, 147.41, 147.44, 155.1, 155.20, 155.23, 159.6, 166.8, 172.3, 172.6; MALDI-TOF MS for C₁₇₅H₁₂₈N₁₀O₁₅: m/z calcd, 2609.947 [M⁺]; found, 2609.948.

3. 結果と考察

3.1 液晶性フラロデンドロン(C₆₀[G2.0(CB)₄])の合成

デンドリマー末端官能基へのメソゲン基の導入が、液晶性デンドリマー合成に有効な手段であることが知られている[16]。また、液晶性フラロデンドリマー合成においても、末端へのメソゲン基導入が行われている[9-12]。そこで、我々は、液晶性の発現を目指し、末端置換基にシアノビフェニル基を持つフラロデンドロンをFig. 1に示すように合成した。

まず、末端にアミンを持つアントリルデンドロン(G1.0(NH₂)₂)とシアノビフェニル基を含むアクリル酸誘導体(Acrylic acid 6-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy)-hexyl ester)とのマイケル付加反応により、末端にシアノビフェニル基を持つ2世代アントリルデンドロン(G2.0(CB)₄)を収率24%で合成した。さらに、得られたG2.0(CB)₄とC₆₀とを*o*-ジクロロベンゼン中50℃にて3週間加熱撹拌したところ、Diels-Alder反応が進行し、目的とする末端にシアノビフェニル基を持つ2世代フラロデンドロン(C₆₀[G2.0(CB)₄])を収率38%で得た。合成した新規フラロデンドロンの構造は、¹H NMR, ¹³C NMR, UV-vis スペクトルおよびMALDI-TOF MSにより決定した。¹H NMRにおいて、反応前に芳香族領域に観測されていたアントラセン由来のシグナルが消失し、反応の進行によってsp²炭素からsp³炭素へと変化することで生じた橋頭位メチンに由来するシグナル(δ 5.84, 5.88)が新たに観測された。これは、Diels-Alder反応によりアントラセンの9位と10位がフラーレンと結合したことを示している。¹³C NMRでは、sp²炭素に由来する領域に57本のシグナルを観測し、対称性がC_i

Fig. 1 Synthesis of liquid-crystalline fullerodendron **C₆₀[G2.0(CB)₄]**: (i) DMF, 50°C, 1 week; (ii) *o*-C₆H₄Cl₂, 50°C, 3 weeks.

であることを示しているほか、橋頭位の sp^3 炭素を δ 58.1, 58.2, 72.32, 72.34 に観測したことから、フラロデンドロン **C₆₀[G2.0(CB)₄]** の構造が支持される。また、クロロホルム溶液にて測定した UV-vis スペクトルでは、435 nm と 706 nm に新たなピークが現れた。これは、フラーレンの 6 員環と 6 員環がつながっている活性の高い二重結合に対して、1 : 1 で化合物が付加している時に現れる特徴的な吸収帯である [17]。更に、MALDI-TOF MS スペクトルをネガティブモードにて測定したところ、**C₆₀[G2.0(CB)₄]** の理論値 ([M]⁻, 2609.947) と良い一致を示す分子イオンピー

Fig. 2 MALDI-TOF MS spectrum of **C₆₀[G2.0(CB)₄]**.

ク (m/z 2609.948) が観測されたことから **C₆₀[G2.0(CB)₄]** の分子構造を確認した (Fig. 2)。

3.2 フラロデンドロン (**C₆₀[G2.0(CB)₄]**) のサーモトロピック液晶性

新規フラロデンドロン **C₆₀[G2.0(CB)₄]** のサーモトロピック液晶性について調べるため、偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定 (DSC)、および X 線回折 (XRD) 測定を行った。

DSC の測定結果を Table 1 に示した。パージンサンプルの昇温過程において、**C₆₀[G2.0(CB)₄]** の相転移挙動は、M₁ 相から M₄ 相までそれぞれ 73.2°C ($\Delta H = 5.95 \text{ kJ mol}^{-1}$), 104.4°C ($\Delta H = 5.19 \text{ kJ mol}^{-1}$), 174.0°C ($\Delta H = 2.17 \text{ kJ mol}^{-1}$) で転移し、199.0°C ($\Delta H = 6.28 \text{ kJ mol}^{-1}$) にて等方性液体へと転移することが明らかとなった。一方で、一度融解したサンプルを降温する過程においては、一つの相のみが観測され、87.8°C ($\Delta H = 1.13 \text{ kJ mol}^{-1}$) において、等方性液体との間の可逆な相転移挙動が観察された。偏光顕微鏡観察においては、複屈折性が確認されたものの、相の同定に至るような特徴的なテクスチャーを観察することはできなかったが、新規フラロデンドロン **C₆₀[G2.0(CB)₄]** はサーモトロピック液晶性を有することが示唆される。

そこで、**C₆₀[G2.0(CB)₄]** の形成する相構造の詳細を明らかにするため、XRD 測定を行った (Fig. 3)。Fig. 3 (a) に、M₁ 相の室温で測定した XRD パターンを示した。二軸性ネマチック相に類似した低角側の 2 つのブロードなピークと広角側の非晶質由来のブロードなハローが観察されたも

Table 1 Phase transition temperatures and enthalpy changes of **C₆₀[G2.0(CB)₄]**.

Compound	Phase	T/°C [ΔH / kJ mol ⁻¹]			Phase ^{a)}
C ₆₀ [G2.0(CB) ₄]	M ₁	73.2 [5.95]			I.L.
	M ₂		104.4 [5.19]		
	M ₃			174.0 [2.17]	I.L.
	M ₄			199.0 [6.28]	
	SmB			87.8 [1.13]	

a) Phase nomenclature: Cr = crystalline phase, M = unidentified mesophase, SmB = smectic B mesophase and I.L. = isotropic liquid.

Fig. 3 XRD patterns of $C_{60}[G2.0(CB)_4]$ at room temperature (a) virgin sample (b) first cooling.

Table 2 X-ray data of $C_{60}[G2.0(CB)_4]$.

Mesophase lattice constants/ Å	Spacing/ Å		Miller indices (h k l)
	Observed	Calculated	
SmB at r.t.	21.3	-	(0 0 X)
$c = 21.3 \times X$	8.23	8.33	(1 0 0)
$a = 9.63$	5.02	4.82	(1 1 0)
	4.28	4.17	(2 0 0)
	3.17	3.15	(2 1 0)
	2.73	2.78	(3 0 0)
	ca. 4.6	-	#

#: Halo of molten alkoxy chains. X = unknown figure.

の、偏光顕微鏡観察においてネマチック相に由来するテクスチャーが観察できなかったことから、中間相の同定は困難であった。また、 M_2 相、 M_3 相、 M_4 相においても、同様の測定結果が得られた。一方、Fig. 3 (b) には、200°C に加熱し等方性液体とした後、室温まで冷却したサンプルの XRD パターンを示した。低角側にブロードな 1 つのピーク ($d = 21.3$ Å)，低角度側から広角度側にかけて鋭いピークが 5 本 ($d = 8.33, 4.82, 4.17, 3.15, 2.78$ Å)，さらに、広角度側に非晶部に由来するブロードなハロー ($d = ca. 4.6$ Å) が観察された。この XRD データをまとめて Table 2 に示した。鋭い 5 本のピークの d 値はヘキサゴナル格子の比 $1 : 1/\sqrt{3} : 1/2 : 1/\sqrt{7} : 1/3$ に一致するため、ヘキサゴナル格子を有することが明らかとなった。また、このヘキサゴナル格子の格子定数 a は 9.63 Å であり、結晶性 C_{60}

Fig. 4 Molecular structure of $C_{60}[G2.0(CB)_4]$.

Fig. 5 An assumed mesophase structure of the SmB phase for $C_{60}[G2.0(CB)_4]$.

の格子定数と良い一致を示している [18]。Fig. 4 に PM3 計算 (CS MOPAC Pro, ver. 6.0) により求めたフラロデンドロン $C_{60}[G2.0(CB)_4]$ の分子サイズの考察を図示した。ヘキサゴナル格子の格子定数 ($a = 9.63$ Å) は、 $C_{60}[G2.0(CB)_4]$ の長軸の長さである 48 Å に比べて非常に小さい値であることから、得られた液晶相が、フラロデンドリマーにおいてこれまでに報告例のあるヘキサゴナルカラムナー (Col_h) 相であるとは考えられない。従って、 $C_{60}[G2.0(CB)_4]$ は Fig. 5 に示すように C_{60} 部位が 2 次元のヘキサゴナル格子を形成し、その C_{60} 部位の上下にデンドロン部位が存在するスメクチック B (SmB) 相であると考えている。さら

に、分子サイズの考察から $C_{60}[G2.0(CB)_4]$ の長軸の長さは約 48 Å であり、スメクチック相の層間距離は約 86 Å と見積もることが出来る。装置の性能の限界から、長周期のラメラ構造(001)に由来するピークを直接的に観測することは出来なかったが、(004)に相当すると思われるブロードなピーク($d = 21.3$ Å)が観測されていることも、 $C_{60}[G2.0(CB)_4]$ が形成する液晶相が SmB 相であるという上記の考察を支持している。液晶性フラーレン誘導体については、いくつか報告例があるものの、フラーレン部位が結晶性の高いヘキサゴナルな分子配列を持っている例は無く、今回合成したフラロデンドロンが液晶性フラーレン誘導体は、フラーレン部位の2次元のヘキサゴナル格子を実現した初めての例である。ただ、最終的に相を完全に同定するためには、長周期のラメラ構造を観測する必要があるため、現在も検討を継続している。

4. 結 言

本報告では、末端に導入したシアノビフェニル基の効果を利用したデンドロン部位の自己組織化能の制御により、サーモトロピック液晶性を有するフラロデンドロンの開発に成功し、フラーレンのネットワーク構造構築を可能とした。興味深いことに、新規フラロデンドロン $C_{60}[G2.0(CB)_4]$ の示す液晶相は、これまでに報告例の無い、フラーレンが2次元のヘキサゴナル格子を形成したスメクチック B 相であると推察される。フラーレン誘導体を利用した薄膜デバイスにおいて、フラーレンの結晶性と電荷移動度をはじめとするデバイスの性能とが深くかかわっていることが明らかとなっており、こうした結晶性の高いフラーレン部位を有する新規な液晶相の発現はフラロデンドロンを用いた有機半導体デバイスの開発にとって非常に重要である。

文 献

1. S. Kobayashi, T. Takenobu, S. Mori, A. Fujiwara, and Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4581 (2003).
2. H. Imahori, Y. Sekiguchi, Y. Kashiwagi, T. Sato, Y. Araki, O. Ito, H. Yamada, and S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.*, **10**, 3184 (2004).

3. Y.-W. Zhong, Y. Matsuo, and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3052 (2007).
4. Y. Matsuo, A. Muramatsu, Y. Kamikawa, T. Kato, and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9586 (2006).
5. M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsumoto, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature*, **419**, 705 (2002).
6. M. Kimura, Y. Saito, K. Ohta, K. Hanabusa, H. Shirai, and N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5274 (2002).
7. J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.*, **28**, 1177 (2004).
8. Y. Takaguchi, Y. Sako, Y. Yanagimoto, S. Tsuboi, J. Motoyoshiya, H. Aoyama, T. Wakahara and T. Akasaka, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 5777 (2003).
9. R. Deschenaux, B. Onnio, and D. Guillon, *New J. Chem.*, **31**, 1064 (2007).
10. N. Maringa, J. Lenoble, B. Donnio, D. Guillon, and R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1524 (2008).
11. S. Campidelli, E. Vázquez, D. Milic, J. Lenoble, C. A. Castellanos, G. Sarova, D. M. Guldi, R. Deschenaux, and M. Prato, *J. Org. Chem.*, **71**, 7603 (2006).
12. J. Lenoble, S. Campidelli, N. Maringa, B. Donnio, D. Guillon, N. Yevlampieva, and R. Deschenaux, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9941 (2007).
13. C. Hirano, T. Imae, S. Fujima, Y. Yanagimoto, and Y. Takaguchi, *Langmuir*, **21**, 272 (2005).
14. H. Kusai, T. Nagano, K. Imai, Y. Kubozono, Y. Sako, Y. Takaguchi, N. Akima, Y. Iwasa, and S. Hino, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 173509 (2006).
15. N. Kawasaki, T. Nagano, Y. Kubozono, Y. Sako, Y. Morimoto, Y. Takaguchi, A. Fujiwara, C.-C. Chu, and T. Imae, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 243515 (2007).
16. B. Donnio and D. Guillon, *Adv. Polym. Sci.*, **201**, 45 (2006).
17. Y. Murata, M. Ito, and K. Komatsu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2009 (2002).
18. S. Zhou, C. Bruger, B. Chu, M. Sawamura, N. Nagahama, M. Toganoh, U. E. Hackler, H. Isobe, and E. Nakamura, *Science*, **291**, 1944 (2001).