

目的別テーマ：光伝導性液晶半導体の開発

研究テーマ

16-4-10：光伝導性液晶半導体の高速合成と自発配向試料の開発

ABSTRACT

Discogenic $(C_8S)_8PcM$ ($M=Co, Cu, Zn, Ni$) semiconductors were synthesized by using our hand-made microwave apparatus in order to reveal the effect of metal salt on the yields. We found that the highest reached temperature of the organic solvent (glycerin) containing only a metal salt by microwave irradiation is very related to the yield of the discogenic $(C_8S)_8PcM$ complex. This means that we can predict the highest yield, comparing the highest reached temperature of the organic solvent (glycerin) containing only a metal salt by microwave irradiation, even if the reaction is not carried out actually. This will become a very useful guideline to organic synthesis by microwave method.

研究目的

液晶と聞くとすぐに液晶ディスプレイ (LCD) と考えてしまう。しかし、液晶は液体と結晶の間に存在する相の総称であり、本来多様な応用が LCD 以外にあるはずである。LCD の成熟とともに液晶の基礎研究は、LCD 指向から、新しい応用を目指した「液晶半導体」へと世界的に移りつつある。1994 年の Haarer らの Nature の論文がその象徴である。現在ヨーロッパでは、ドイツ、オランダ、イギリスを中心とする EU 研究グループとベルギーの Geerts らの研究グループとが立ち上がっており、組織力と資金力をもってきている。日本では本研究代表者らが古く 1980 年代から電導性液晶の研究を行ってきたが、まだヨーロッパのように組織化されていない。それは産業が LCD 中心に、誘電体 (絶縁体) の棒状液晶の研究に特化してきたためである。今後、日本において早急に LCD 以外の応用を目指した液晶半導体の研究組織の強化を図り、新しい応用研究に注力すべき時期が来ている。我々は、有機薄膜トランジスタ (TFT) および有機 EL 用電荷輸送層や大面積フレキシブル太陽電池に応用できる光伝導性液晶半導体のマイクロ波加熱による高速合成と自発配向試料の開発を研究目的としている。

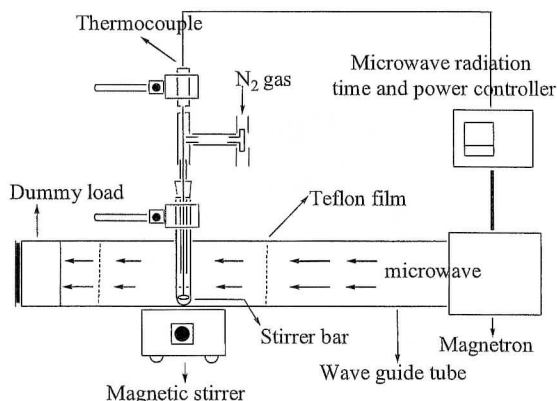


Fig. 1. Our hand-made microwave organic synthesis apparatus.

5年間の研究内容と成果

これまでの有機合成というのは、オイルバスによって反応溶媒を外部から加熱することで反応を行ってきた。しかしこの方法にはいくつかの問題点が存在する。それは高温での反応を容易に行うことができないことと、温度が上昇するのに時間を要するため低温時の副生成物の生成による収率の低下が生じることである。そこで近年では、マイクロ波による加熱を有機合成へ応用することが注目され、数多く報告されている。このマイクロ波照射による加熱の利点は、短時間で簡単に高温加熱ができることにある。

本研究ではこれまでに、Fig. 1 に示した自作のマイクロ波照射による加熱装置を用いて有機合成を行ってきた。本研究で開発した Fig. 1 のマイクロ波加熱有機合成装置を元に市販の装置が、

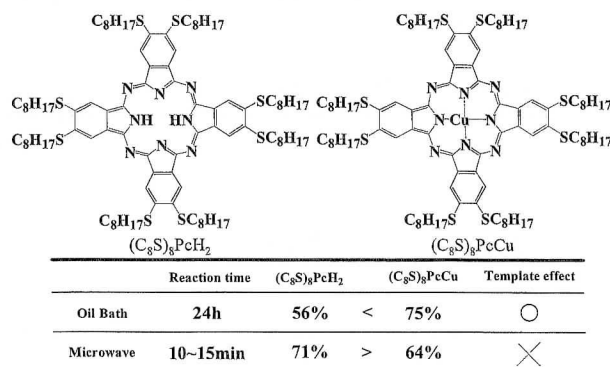


Fig. 2. The yields of octakis(octylthio)phthalocyanine $(C_8S)_8PcH_2$ and octakis(octylthio)phthalocyaninato copper (II) $(C_8S)_8PcCu$ by microwave method and oil bath method. See Refs. 5~6.

2003年8月株式会社IDXから発売された。我々はFig. 1の自作の装置を用い、オクチルチオ基を導入したフタロシアニン、octakisocetylthiophthalocyanine [(C₈S)₈PcH₂と略記]と、その銅錯体 octakisocetylthiophthalocyaninato copper(II) [(C₈S)₈PcCuと略記]の高速合成を検討した。その結果Fig. 2に示したように、無金属体の合成では、既存のオイルバス法に比べて反応時間は24hから10~15min程度へと大幅に短縮され、収率も向上した。だが銅の金属塩を添加した場合は、大幅な反応時間の短縮は認められたものの、これらの収率が添加した金属塩の種類によって、大きく変化することを認めた。我々はこの金属塩の添加による収率の変化に着目した。

マイクロ波照射による加熱は、反応種の誘電率に大きな影響を受ける。しかし反応時の高温状態での、溶液中の金属塩の誘電率を測定するのは困難である。しかし金属塩の誘電率が大きければ大きいほど、反応溶媒の温度はマイクロ波照射により、より高温に到達するはずである。そこで、金属塩と反応溶媒のグリセリンの混合物へマイクロ波照射して加熱を行い、その最高到達温度から金属塩とマイクロ波の相互作用の強さについて間接的に推定することにした。さらに、それらの金属塩を用いてフタロシアニン金属錯体の合成を行い、求めた最高到達温度と実際の反応での収率の関係について調べた。その結果、強い相関関係を見出した。

まずマイクロ波照射による加熱での、各金属塩とグリセリンの混合物の時間による温度推移をFig. 3に示す。これを見ると、金属塩ごとに最高到達温度が異なる。詳細にみていくと、銅塩では硫酸銅の最高到達温度が一番高くなっており、ついで塩化銅、酢酸銅一水和物の順番で並んでいる。それ以外の金属塩すなわち、コバルト塩と亜鉛塩、ニッケル塩の場合は、塩化物塩の最高到達温度が一番高く、ついで硫酸塩、酢酸塩の順に並んでいる。

Table 1には、各金属塩を用いた時の(C₈S)₈PcMと(C₈O)₈PcMのマイクロ波法を用いた時の最高収率を示している。Fig. 3とTable 1を見比べて分かるように、ニッケル塩の場合のみ、(C₈X)₈PcH₂と(C₈X)₈PcNiの混合物が得れた。また、ニッケル以外の金属すなわち、コバルトと銅、亜鉛の金属塩の場合は、より高い最高到達温度を示したもののより高い収率を示す事がわかった。これらの結果より、マイクロ波との相互作用が強い金属塩ほど、(C₈X)₈PcMは高い収率を示す事が明らかになった。

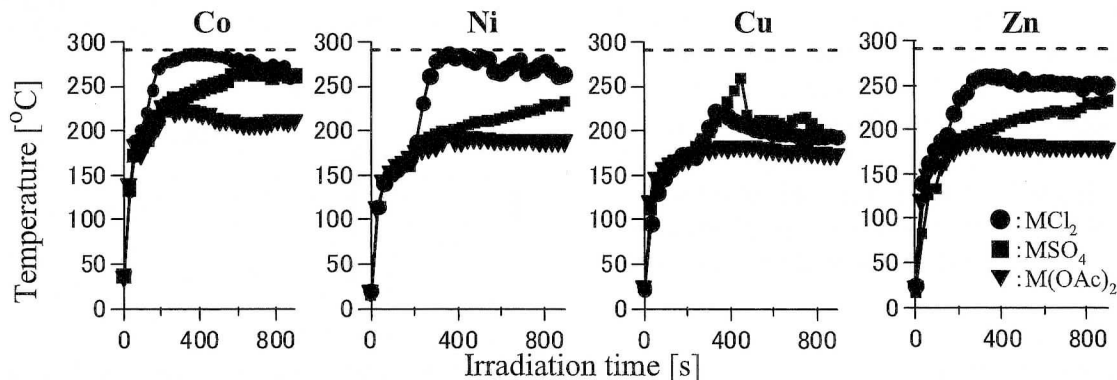


Fig. 3. Temperature of the solvent glycerin versus irradiation time of Microwave after the metal salt addition.

Table 1 The Highest yield of (C₈S)₈PcM and (C₈O)₈PcM by microwave-assisted syntheses.

Metal salt	Co		Ni		Cu		Zn	
	Yield of the(C ₈ S) ₈ PcM		Yield of the(C ₈ O) ₈ PcM		Yield of the(C ₈ S) ₈ PcM		Yield of the(C ₈ O) ₈ PcM	
MCl ₂	72%	(56%)	-	(-)	54%	(69%)	83%	(61%)
MSO ₄	53%	(54%)	27%	(-)	64%	(63%)	58%	(51%)
M(OAc) ₂	47%	(50%)	-	(-)	47%	(51%)	54%	(55%)

— : The yield could not be calculated because the mixture products of (C₈X)₈PcNi and (C₈X)₈PcH₂ could not be separated.
X=S or O