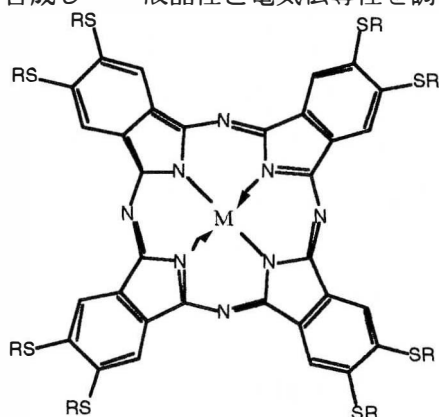


高伝導性ディスコティック液晶の開発:アルキルチオ基を置換したフタロシアニン誘導体の液晶性と電気伝導性

○太田和親・伴和恵・西澤薫・*Anick M. van de Craats・*John M. Warman
(信州大・繊維・機能高分子学科、*デルフト工大・IRI)

1. 緒言

長鎖置換基を付与したフタロシアニン (Pc) 系液晶化合物の一次元伝導性が活発に研究されてきている¹⁾。本研究では高伝導性が期待できる8本の長鎖アルキルチオ基を導入した新規な octakis(alkylthio)phthalocyanine とその銅錯体を合成し^{2)~4)} 液晶性と電気伝導性を調べた。



(CnS)₈PcM (M=2H, Cu n=8,12,16)

2. 実験

生成物は元素分析、電子スペクトル(in CHCl₃)、¹H-NMR で確認した。Pc 化合物の相転移挙動及び液晶相の同定は、偏光顕微鏡観察、DSC、及び加熱 X 線回折により行った。電気伝導度の測定は Pulse-Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity (PR-TRMC)法を用いて行った。

3. 結果と考察

全ての化合物は室温で結晶相であり、昇温すると

Table 1. Electronic spectral data of the (C₈S)₈PcM, (C₈O)₈PcM derivatives.

Compound	Q-band		λ _{max} (nm)		(log ε)	
(C ₈ S) ₈ PcH ₂	636.7 (4.55)	668.8 (4.73)	700.2 (5.14)	732.0 (5.17)		
(C ₈ O) ₈ PcH ₂	604 (4.33)	647 (4.60)	665 (5.02)	703 (5.10)		
(C ₈ S) ₈ PcCu	642.7 (4.68)	ca.680 (sh)	711.3 (5.20)			
(C ₈ O) ₈ PcCu	612 (4.62)	651 (4.62)	680 (5.38)			

ただ一つの液晶相を示した。加熱 X 線回折および偏光顕微鏡観察から Dh 相であることがわかった。

Table 1 を見てわかるように、Q-band はアルキルチオ基導入の化合物の方がアルコキシ基を導入した Pc⁶⁾ に比べて約 30nm も長波長側に大きくシフトしている。これより側鎖をアルコキシ基からアルキルチオ基に変えると HOMO-LUMO 間のエネルギーが小さくなることが明らかになった。

PR-TRMC 法による C₈S 誘導体の電気伝導度は、対応する C₈O 誘導体⁷⁾よりも結晶相において約 3.5 倍高い値を示した。また C₈S 誘導体の方が結晶相から Dh 液晶相への相転移での電気伝導度の下がり方が小さい。これは C₈O 誘導体の伝導 path は Pc 同志の π-π オーバーラップのみからなるのに比べ、C₈S 誘導体の方は π-π オーバーラップに加え、隣接する Pc 分子の硫黄原子の空の d 軌道に π 電子が流れ込む path も存在するためと考察される。

文献

- 1) P. G. Schouten, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6880-6894 (1994).
- 2) Y. Suda, et al., *SPIE*, **1560**, 75-83 (1991).
- 3) D. Wöhrle, et al., *Synthesis*, 194-196 (1993).
- 4) T. Watanabe, Master Thesis, Shinshu University, Ueda (1990).
- 5) W. T. Ford, et al., *New. J. Chem*, **18**, 495-508 (1994).