

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4852739号  
(P4852739)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.

F I

<b>CO9K</b> 19/40	(2006.01)	CO9K	19/40	
<b>HO1L</b> 51/50	(2006.01)	HO5B	33/14	A
<b>CO7D</b> 487/22	(2006.01)	HO5B	33/22	B
<b>CO7F</b> 1/08	(2006.01)	HO5B	33/22	D
		CO7D	487/22	

請求項の数 9 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-62783 (P2005-62783)  
 (22) 出願日 平成17年3月7日(2005.3.7)  
 (65) 公開番号 特開2006-241124 (P2006-241124A)  
 (43) 公開日 平成18年9月14日(2006.9.14)  
 審査請求日 平成20年3月4日(2008.3.4)

(73) 特許権者 504180239  
 国立大学法人信州大学  
 長野県松本市旭三丁目1番1号  
 (74) 代理人 100088306  
 弁理士 小宮 良雄  
 (74) 代理人 100126343  
 弁理士 大西 浩之  
 (72) 発明者 太田 和親  
 長野県上田市常田3-15-1 信州大学  
 繊維学部内

審査官 瀬下 浩一

最終頁に続く

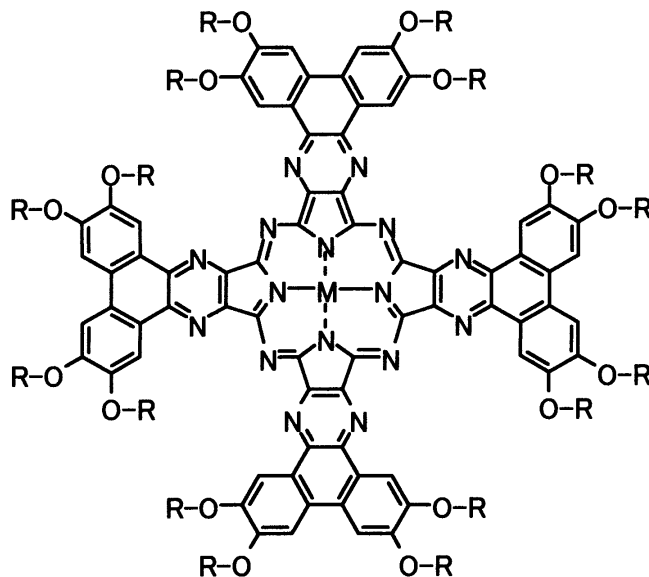
(54) 【発明の名称】 ディスコティック液晶膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式(1)

【化1】



... (1)

(式(1)中、R - は直鎖、分岐鎖もしくは環状の炭化水素基、またはポリ(オキシエチレン)基、- M - は2価の金属)で表されるポルフィラジン化合物を含有しており、製膜により均一に膜状へ形成されていることにより前記ポルフィラジン化合物が自発的にホメオトロピック配向を示しつつ、導電性または半導電性を示しているディスコティック液晶膜。

【請求項2】

前記化学式(1)中、R - は、炭素数4～30の直鎖アルキル基であることを特徴とする請求項1に記載のディスコティック液晶膜。

【請求項3】

前記化学式(1)中、R - が  $C_8H_{17}$  -、 $C_{10}H_{21}$  -、 $C_{12}H_{25}$  - 及び  $C_{14}H_{29}$  - から選ばれる前記炭化水素基、- M - が銅である前記2価の金属であることを特徴とする請求項1～2の何れかに記載のディスコティック液晶膜。

10

【請求項4】

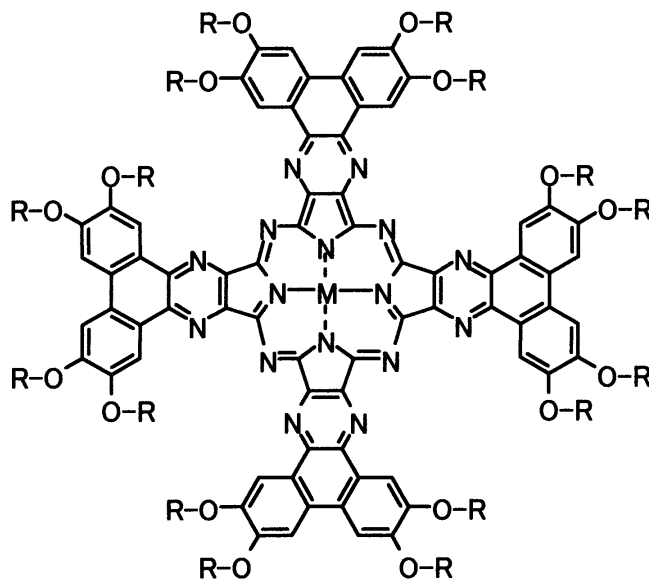
前記製膜が、前記ポルフィラジン化合物、またはそれを有機溶媒に溶解させた組成物で、室温である低温域から、前記ポルフィラジン化合物の融点または分解点未満である高温の温度域までにおいて、製膜したものであることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のディスコティック液晶膜。

【請求項5】

下記化学式(1)

【化2】

20



... (1)

30

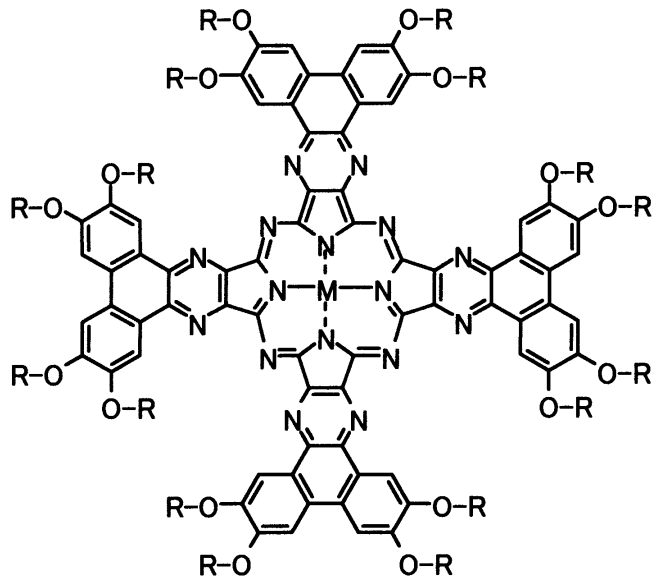
(式(1)中、R - は直鎖、分岐鎖もしくは環状の炭化水素基、またはポリ(オキシエチレン)基、- M - は2価の金属)で表されるポルフィラジン化合物、またはそれを有機溶媒に溶解させた組成物で、室温である低温域から、前記ポルフィラジン化合物の融点または分解点未満である高温の温度域までにおいて、均一に製膜する工程を含むことにより、ポルフィラジン化合物を含有し膜状に形成されて、自発的にポルフィラジン化合物がホメオトロピック配向を示しつつ導電性または半導電性を示しているディスコティック液晶膜を、製造する方法。

40

【請求項6】

下記化学式(1)

## 【化3】



... (1)

10

(式(1)中、R - は直鎖、分岐鎖もしくは環状の炭化水素基、またはポリ(オキシエチレン)基、- M - は2価の金属)

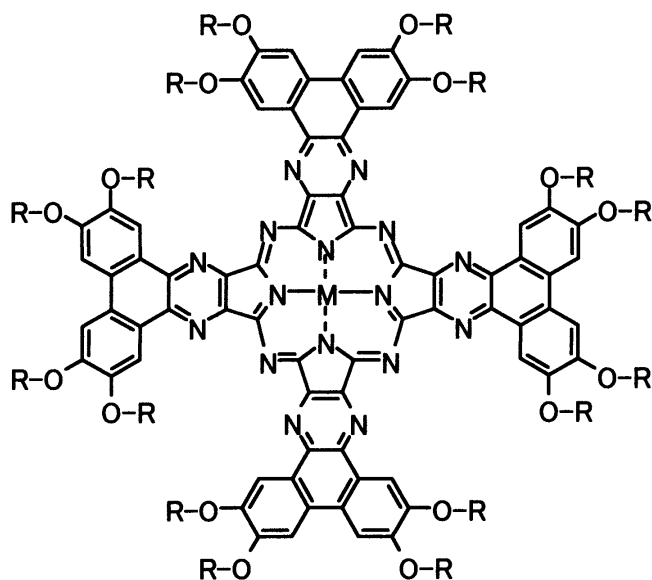
で表されるポルフィラジン化合物を含有し製膜により均一に膜状へ形成されていることにより、自発的に前記ポルフィラジン化合物がホメオトロピック配向を示しつつ導電性または半導電性を示しているディスコティック液晶膜が、基板上に付されていることを特徴とする導電体。

20

## 【請求項7】

下記化学式(1)

## 【化4】



... (1)

30

(式(1)中、R - は直鎖、分岐鎖もしくは環状の炭化水素基、またはポリ(オキシエチレン)基、- M - は2価の金属)

で表されるポルフィラジン化合物を含有し製膜により均一に膜状へ形成されていることにより、自発的に前記ポルフィラジン化合物がホメオトロピック配向を示しつつ導電性または半導電性を示しているディスコティック液晶膜が、基板上に付されていることを特徴とする半導体。

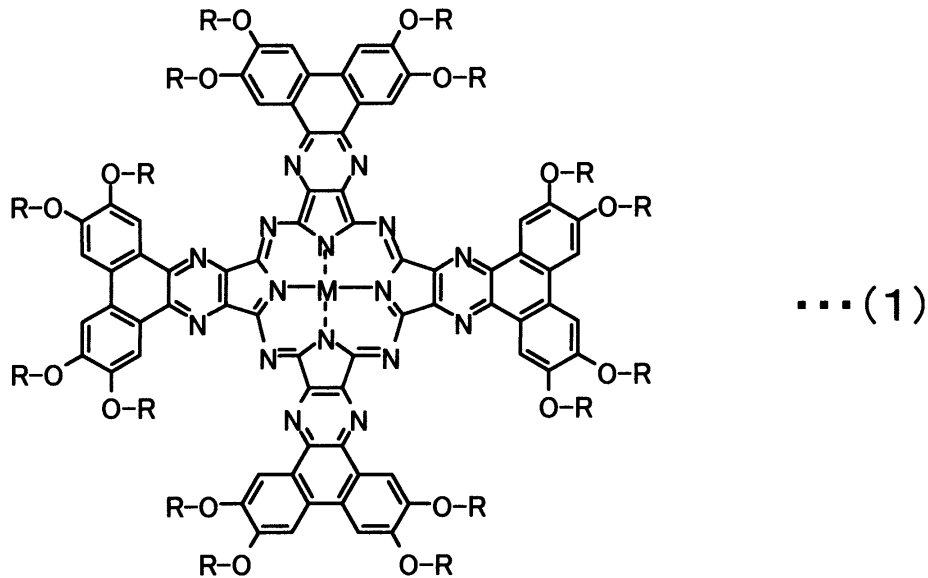
40

## 【請求項8】

下記化学式(1)

50

## 【化5】



10

(式(1)中、R - は直鎖、分岐鎖もしくは環状の炭化水素基、またはポリ(オキシエチレン)基、- M - は2価の金属)

で表されるポルフィラジン化合物を含有し製膜により均一に膜状へ形成されていることにより、自発的に前記ポルフィラジン化合物がホメオトロピック配向を示しつつ導電性または半導電性を示しているディスコティック液晶膜が、基板上で電導体または半導体を形成しており、前記電導体または半導体が、組み込まれていることを特徴とする電子デバイス

20

## 【請求項9】

太陽電池、有機エレクトロルミネッセンス用電荷輸送層、有機レーザー発光用電荷注入層、商品タグ、気体センサー、光学的記憶媒体、撮像素子用光伝導材のいずれかであることを特徴とする請求項8に記載の電子デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、有機電子デバイスに組み込まれる電導体や半導体の原材として用いられるディスコティック液晶膜に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶には、ディスプレイに汎用されている棒状分子のネマティック液晶のほか、円盤状分子のディスコティック液晶が知られている。

## 【0003】

ディスコティック液晶は、導電性または半導電性を示すものである。図1で示す模式図のように、電子を有しあたたかも円盤のような平面分子(a)が、その軌道をオーバーラップさせつつ積み重なって分子配向した一次元カラム(b)を形成し、その多数が、カラム軸を垂直方向に向いたまま水平方向へ集まって膜状になり、ディスコティックカラムナール液晶(c)が、形成される。

40

## 【0004】

ディスコティック液晶は、分子配向した一次元カラム(b)内でオーバーラップしている軌道により、電荷移動が可能なワイヤーを形成しているため、電荷輸送等に有利である。そのため、ディスコティック液晶は、可撓性有機電子デバイスの原材として有望である。

## 【0005】

しかし、一般にディスコティック液晶は極めて粘性が高い。そのため、比較的高温でな

50

ければ基板の上に薄膜を作製できない。さらに、同図(e)のように平面分子が基板面に対して垂直に積み重なった完璧なホメオトロピック配向を、自発的に示し難い。そのため同図(d)のように、配向欠陥を発現したり、分割されたポリドメインを生じたりして、電荷輸送等を妨げてしまうという問題がある。

【0006】

例えば非特許文献1に記載のヘキサベンゾコロロン系のディスコティック液晶は、自発的にホメオトロピック配向を示さない。非特許文献2にオクタキス(3,4-ジアルコキシフェノキシ)フタロシアニナート銅(II)錯体が記載され、非特許文献3にアルキルチオエーテル基含有トリフェニレン誘導体が記載されており、いずれも、高温域においてのみ、自発的にホメオトロピック配向を示すディスコティック液晶となるものである。

10

【0007】

室温程度の低温域でも、自発的にホメオトロピック配向を示すディスコティック液晶が望まれていた。

【0008】

【非特許文献1】S.Ito, M.Wehmeier, J.D.Brand, C.Kubel, R.Epsch, J.P.Rabe, K.Muller, Chem.Eur.J., 6, 23, 4327-4342(2000)

【非特許文献2】K.Hatsusaka, K.Ohta, I.Yamamoto and H.Shirai, J. Mater Chem., 11, 423-433(2001)

【非特許文献3】D.Adam, P.Schuhmacher, J.Simmere, L.Hausling, K.Siemensmeyer, K.H.Etzbach, H.Ringsdorf and D.Haarer, Nature, 371, 141-143(1994)

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、室温付近の低温から、融点または分解点付近の高温までの温度域において、自発的に、広い面積で均一なホメオトロピック配向を示して、配向欠陥等を発現しないディスコティック液晶膜、それを用いた電導体・半導体、および電子デバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

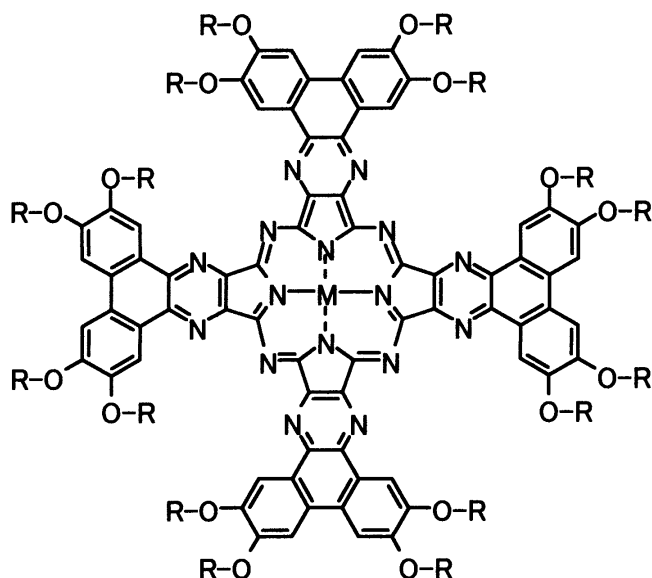
【0010】

前記の目的を達成するためになされた特許請求の範囲の請求項1に記載されたディスコティック液晶膜は、

30

下記化学式(1)

【化1】



... (1)

40

(式(1)中、R - は直鎖、分岐鎖もしくは環状の炭化水素基、またはポリ(オキシエチレ

50

ン)基、-M-は2価の金属)で表されるポルフィラジン化合物を含有しており、製膜により均一に膜状へ形成されていることによって前記ポルフィラジン化合物が自発的にホメオトロピック配向を示しつつ、導電性または半導電性を示しているというものである。

【0011】

-M-は、2価の銅またはコバルトであることが好ましい。R-は、飽和であっても不飽和であってもよく、脂肪族基であっても芳香族基であってもよい。

【0012】

請求項2に記載されたディスコティック液晶膜は、化学式(1)中、R-は、炭素数4~30の直鎖アルキル基であることを特徴とする。

【0013】

このポルフィラジン系の化合物は、有機溶媒への優れた溶解性を有している。

【0014】

請求項3に記載されたディスコティック液晶膜は、前記化学式(1)中、R-がC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-、C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-及びC<sub>14</sub>H<sub>29</sub>-から選ばれる前記炭化水素基、-M-が銅である前記2価の金属であることを特徴とする。

請求項4に記載されたディスコティック液晶膜は、前記製膜が、前記ポルフィラジン化合物、またはそれを有機溶媒に溶解させた組成物で、室温である低温域から、前記ポルフィラジン化合物の融点または分解点未満である高温の温度域までにおいて、製膜したものであることを特徴とする。

【0015】

ディスコティック液晶膜は、このポルフィラジン系の化合物、またはそれを有機溶媒に溶解させた組成物で、均一に製膜したものである。その際、広い面積で自発的に均質なホメオトロピック配向を示す。室温近傍から融点または分解点近傍までの広範な温度域で、自発的に完璧なホメオトロピック配向を示すものであることが好ましい。

【0016】

ポルフィラジン系の化合物は、大きな共役系を構成している平面のポルフィラジン環をコア骨格として、有している。そのため一次元カラムでの軌道の重なりが大きくなっているため、ディスコティック液晶膜は、電荷移動が有利となる。

【0017】

この化合物は、コア骨格のポルフィラジン環の周辺に、ヘテロ原子である酸素-O-を有している。前記非特許文献1に記載されているようなヘテロ原子を有しないヘキサベンゾコロネン系のディスコティック液晶が自発的にホメオトロピック配向を示さないことと、前記非特許文献2および3に記載されているようなヘテロ原子を有するフタロシアニナート銅(II)錯体やトリフェニレン誘導体が自発的にホメオトロピック配向を示すことを考慮すると、ポルフィラジン系の化合物中のこのようなヘテロ原子-O-が自発的にホメオトロピック配向を発現させる重要な要因となっていると考えられる。さらにポルフィラジン系の化合物がそのコア骨格の周辺に十分に長い側鎖R-を有していることにより、このディスコティック液晶膜は、適当な液晶性を示していると考えられる。

【0018】

また、このディスコティック液晶膜は、室温近傍から融点または分解点近傍までの広範な温度域で、相転移を起こさない。

【0019】

ポルフィラジン系の化合物を簡便にかつ大量に合成することができるので、ディスコティック液晶膜は、生産性がよい。

【0020】

同じく請求項5に記載された方法は、前記化学式(1)で表されるポルフィラジン化合物、またはそれを有機溶媒に溶解させた組成物で、室温である低温域から、前記ポルフィラジン化合物の融点または分解点未満である高温の温度域までにおいて、均一に製膜する工程を含むことにより、ポルフィラジン化合物を含有し膜状に形成されて、自発的にポルフィラジン化合物がホメオトロピック配向を示し示しつつ導電性または半導電性を示してい

10

20

30

40

50

るディスコティック液晶膜を、製造するというものである。

同じく請求項6に記載された導電体は、前記式(1)で表されるポルフィラジン系のホメオトロピック配向化合物を含有しており膜状に形成されて自発的にホメオトロピック配向を示しているディスコティック液晶膜が、基板上に付されていることを特徴とする。

【0021】

同じく請求項6に記載された半導体は、前記式(1)で表されるポルフィラジン化合物を含有し製膜により均一に膜状へ形成されていることによって自発的に前記ポルフィラジン化合物がホメオトロピック配向を示しつつ導電性または半導電性を示しているディスコティック液晶膜が、基板上に付されていることを特徴とする。

【0022】

同じく請求項8に記載された電子デバイスは、前記式(1)で表されるポルフィラジン化合物を含有し製膜により均一に膜状へ形成されていることによって自発的に前記ポルフィラジン化合物がホメオトロピック配向を示しつつ導電性または半導電性を示しているディスコティック液晶膜が、基板上で電導体または半導体を形成しており、前記電導体または半導体が、組み込まれていることを特徴とする。

【0023】

この電導体や半導体は、ポルフィラジン系の化合物やそれが含有された組成物を、例えば印刷、スピンコート、キャストイング、塗布、または噴霧することにより、得られる。

【0024】

同じく請求項9に記載された電子デバイスは、太陽電池、有機エレクトロルミネッセンス用電荷輸送層、有機レーザー発光用電荷注入層、商品タグ、気体センサー、光学的記憶媒体、撮像素子用光伝導材のいずれかであることを特徴とする。

【0025】

太陽電池は、半導性のディスコティック液晶膜が組み込まれたもので、この膜で光が吸収され励起子が発生して電荷移動を引き起こす結果、光エネルギーを電気エネルギーへ変換するというものである。

【0026】

有機エレクトロルミネッセンス用電荷輸送層は、電導性のディスコティック液晶膜であって、発光層と共に積層されて有機エレクトロルミネッセンスの光源を形成するものである。これに電圧が印加されると蛍光する。

【0027】

有機レーザー発光用電荷注入層は、電導性のディスコティック液晶膜であって、電荷輸送層と発色層との間に挿入され、駆動電圧を低減させるものである。

【0028】

商品タグは、半導性のディスコティック液晶膜が組み込まれたもので、印刷可能な有機薄膜トランジスタとして情報を書き込むことができるというものである。

【0029】

気体センサーは、半導性のディスコティック液晶膜が組み込まれたもので、この液晶膜表面に櫛形電極を形成し、液晶半導体層の暗電流が、ガスや臭いの気体分子の吸着によって変化することにより、ガスや臭いの濃度の検知を行うというものである。

【0030】

光学的記憶媒体は、半導性のディスコティック液晶膜が付されたもので、ホールパーニング分光法により、高密度の情報の書き込みと読み取りを行うというものである。

【0031】

撮像素子用光伝導材は、半導性のディスコティック液晶膜が組み込まれたもので、光の三原色のそれぞれにのみ応答する光伝導膜として液晶膜を用いることにより、超小型放送用テレビカメラを実現するものである。

【0032】

この電子デバイスは、ディスコティック液晶膜を薄くしても、優れた電導性または半導性を示す。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0033】

ディスコティック液晶膜は、広い面積で自発的に均一なホメオトロピック配向を示している。しかも、ディスコティック液晶膜は、配向欠陥やポリドメインを生じていないので、電荷輸送特性等が優れている。ディスコティック液晶膜は、低コストで簡便かつ大量に得ることができる。ディスコティック液晶膜は薄くても、優れた電導性または半導性を示す。そのため、このディスコティック液晶膜を基板上に有する電導体や半導体は素子として、電子デバイスに用いることができる。この電子デバイスは、小型化が可能なおうえ、生産性がよく、経済的である。

## 【実施例】

## 【0034】

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

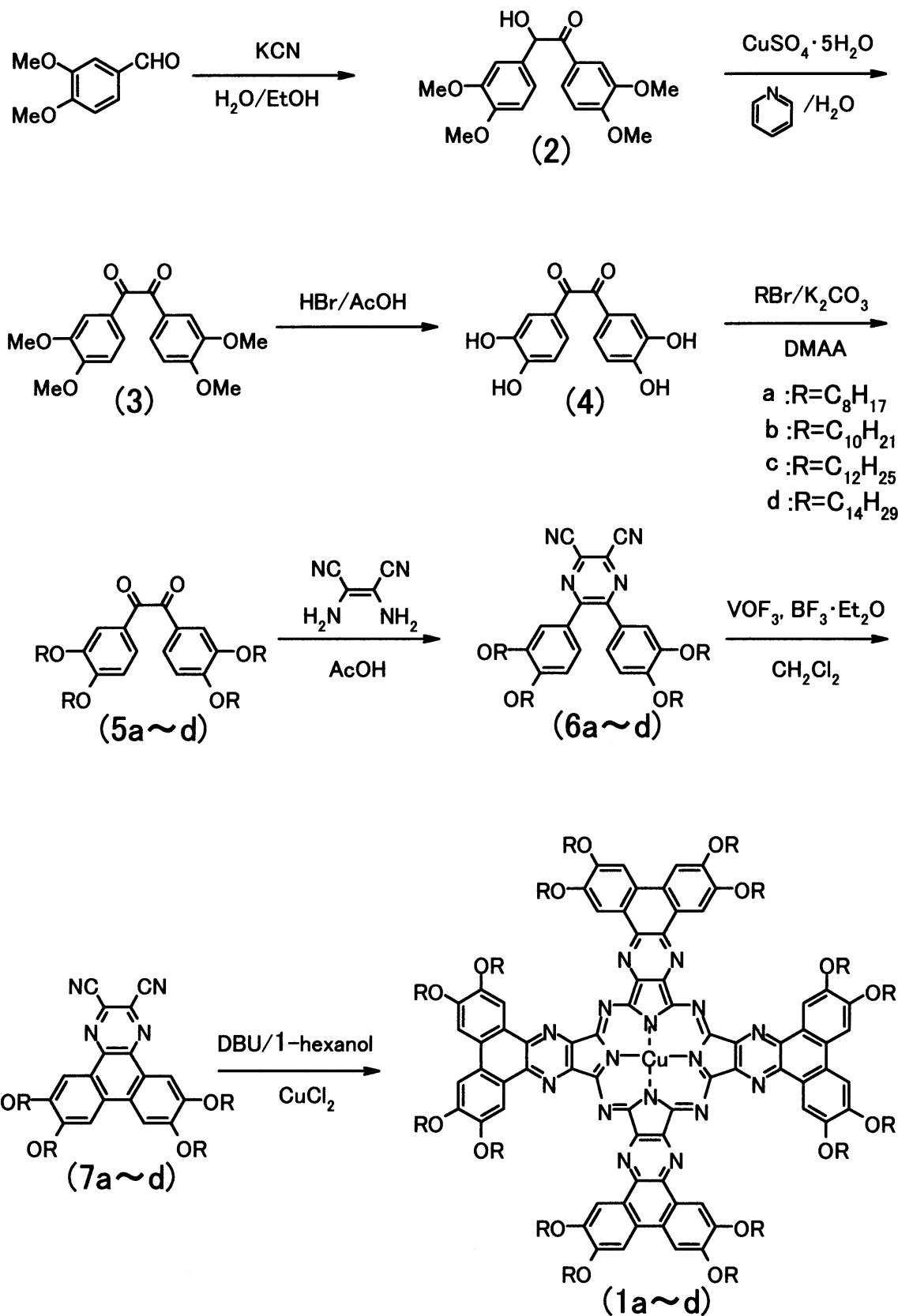
## 【0035】

下記化学反応式を参照しながら、前記化学式(1)で示されるポルフィラジン系の化合物の合成の一例を説明する。

## 【0036】



## 【化 2】



## 【0037】

始発物質である3,4-ジメトキシベンズアルデヒドを青酸カリウム(KCN)存在下でベンゾイン縮合させ3,3',4,4'-テトラメトキシベンゾイン(2)とし、硫酸銅、ピリジン存在下で酸化させ3,3',4,4'-テトラメトキシベンジル(3)とし、臭化水素酸で脱メチル化して3,3',4,4'-テトラヒドロキシベンジル(4)へ誘導し、次いで所望の

10

20

30

40

50

炭素数を有するハロゲン化アルキルと反応させてアルキル化して、3,3',4,4'-テトラキス(テトラアルキルオキシ)ベンジル誘導体(5)を得る。それとジアミノマレオニトリルとを反応させてピラジン化し、さらにVOF<sub>3</sub>で閉環させて1,4-ジアザトリフェニレン誘導体(7)を得る。それと塩化銅とを1,8-ジアザピシクロ[5,4,0]ウンデセ-7-エン(DBU)存在下、1-ヘキサノール中で20~24時間還流して、ポルフィラジン系化合物(1)を得る。

## 【0038】

(実施例1~4)

実施例1~4は、テトラヒドロキシベンジル(4)と、炭素数8、10、12または14であるハロゲン化アルキルとを反応させたこと以外は、同様にして、4種類のポルフィラジン系化合物(1a~1d)を合成した例である。

10

## 【0039】

以下に、その代表例として、テトラヒドロキシベンジル(4)と、炭素数14であるプロモテトラデカンとを用いて、ポルフィラジン系化合物(1d)を合成した具体例を実施例4に示す。

## 【0040】

実施例4

3,3',4,4'-テトラメトキシベンゾイン(2)の合成

300ml三口フラスコに、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド30.0g(180mmol)、KCN7.50g(115mmol)、エタノール50mlおよび水50mlを入れ、3時間加熱還流した。反応溶液を、クロロホルムで抽出、水で洗浄、芒硝で乾燥後、溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフィー(充填剤:シリカゲル, 溶媒:クロロホルム, R<sub>f</sub>=0.25)で精製を行い、黄色いシロップ状の液体の3,3',4,4'-テトラメトキシベンゾイン(2)を20.2g得た(収率67%)。その赤外吸収分光分析(I.R.)と<sup>1</sup>H-核磁気共鳴測定(<sup>1</sup>H-NMR)との分析データは、この構造を支持している。

20

I.R. (liquid film, cm<sup>-1</sup>): 3450(OH), 2950, 2850(CH<sub>2</sub>), 1660(C=O), 1590, 1505(Ar), 1270.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (ppm): 3.43~4.50(m, 13H, -OCH<sub>3</sub> and OH), 5.76~7.46(m, 7H, Ar).

30

## 【0041】

3,3',4,4'-テトラメトキシベンジル(3)の合成

300mlナスフラスコに、3,3',4,4'-テトラメトキシベンゾイン(2)の20.0g(60.3mmol)、硫酸銅・5水和物45.0g(180mmol)、ピリジン120mlおよび水80mlを入れ、15時間加熱攪拌した。その後、冷水を入れ、反応溶液を冷却し、吸引濾過し、硫酸銅の青色が消えるまで、濾物を水で洗った。濾物をテトラヒドロフランで固液抽出し、黄色い結晶の3,3',4,4'-テトラメトキシベンジル(3)を9.70g得た(収率50%)。その分析データは、この構造を支持している。

融点: 223 - 224

I.R. (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2950, 2850(CH<sub>2</sub>), 1660(C=O), 1590, 1510(Ar), 1270.

40

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (ppm): 3.88(s, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 6.73~7.50(m, 6H, Ar).

## 【0042】

3,3',4,4'-テトラヒドロキシベンジル(4)の合成

300ml三口フラスコに、3,3',4,4'-テトラメトキシベンジル(3)の6.00g(18.1mmol)、氷酢酸50mlおよび臭化水素酸50mlを入れ、16時間加熱環流をした。反応溶液を室温まで冷却し、酢酸エチルで抽出、NaOH水溶液で中和し、水で洗浄、芒硝で乾燥後、溶媒を減圧留去した。水で再結晶して精製し、黄色い固体の3,3',4,4'-テトラヒドロキシベンジル(4)を4.23g得た(収率84%)。その分析データは、この構造を支持している。

I.R. (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3350(OH), 1650(C=O), 1595, 1510(Ar), 1300.

50

## 【 0 0 4 3 】

3, 3', 4, 4' - テトラキス(テトラデシルオキシ)ベンジル(5 d)の合成

300 ml三口フラスコに、3, 3', 4, 4' - テトラヒドロキシベンジル(4)の1.50 g (5.47 mmol)、1 - プロモテトラデカン9.98 g (36.0 mmol)、無水炭酸カリウム4.32 g (31.3 mmol)およびN, N - ジメチルアセトアミド40 mlを入れ、70 °Cで7時間攪拌した。クロロホルムで抽出、水で洗浄、芒硝で乾燥した。自然濾過した後、溶媒を留去した。酢酸エチルで1回、次いでn - ヘキサンで1回再結晶を行い、白色固体の3, 3', 4, 4' - テトラキス(テトラデシルオキシ)ベンジル(5 d)を4.18 g得た(収率72%)。その分析データは、この構造を支持している。

融点: 95

I.R. (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2930, 2860( $\text{CH}_2$ ), 1670( $\text{C}=\text{O}$ ), 1590, 1510(Ar), 1270.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 0.87(t, 12H), 1.29~1.81 (m, 72H), 4.00(t, 8H), 6.64~7.74(m, 6H).

## 【 0 0 4 4 】

2, 3 - ジシアノ - 5, 6 - ビス(3, 4 - ジテトラデシルオキシフェニル)ピラジン(6 d)の合成

300 ml三口フラスコに、3, 3', 4, 4' - テトラキス(テトラデシルオキシ)ベンジル(5 d)の4.20 g (3.96 mmol)、ジアミノマレオニトリル0.630 g (5.83 mmol)および酢酸100 mlを入れ、24時間加熱還流した。クロロホルムで抽出、水で洗浄、芒硝で乾燥後、溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフィー(充填剤: シリカゲル, 溶媒: クロロホルム,  $R_f = 0.90$ )と、アセトンによる再結晶精製とを行い、黄色粉末の2, 3 - ジシアノ - 5, 6 - ビス(3, 4 - ジテトラデシルオキシフェニル)ピラジン(6 d)を3.16 g得た(収率71%)。その分析データは、この構造を支持している。

融点: 75

I.R. (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2920, 2860( $\text{CH}_2$ ), 2230(CN), 1580, 1490(Ar), 1460.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 0.87(t, 12H), 1.24 (m, 72H), 3.80(t, 4H), 3.93(t, 4H), 6.52-7.02(m, 6H).

## 【 0 0 4 5 】

2, 3 - ジシアノ - 6, 7, 10, 11 - テトラキス(テトラデシルオキシ) - 1, 4 - ジアザトリフェニレン(7 d)の合成

200 mlナスフラスコに、2, 3 - ジシアノ - 5, 6 - ビス(3, 4 - ジテトラデシルオキシフェニル)ピラジン(6 d)の3.00 g (2.65 mmol)および乾燥ジクロロメタン55 mlを入れ、溶解するまで攪拌した。溶解した後、 $\text{VOF}_3$ の0.895 g (7.22 mmol)および $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ の0.718 g (7.22 mmol)を入れ、1.5時間室温で攪拌した。その後、5%クエン酸を加え10分攪拌した。ジクロロメタンで抽出し、水で洗浄、芒硝で乾燥後、自然濾過を行い、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィー(充填剤: シリカゲル, 溶媒: クロロホルム:n - ヘキサン = 5:2,  $R_f = 0.68$ )を行った。その後、アセトンで2回、酢酸エチルで2回、n - ヘキサンで1回再結晶を行い、黄色固体の2, 3 - ジシアノ - 6, 7, 10, 11 - テトラキス(テトラデシルオキシ) - 1, 4 - ジアザトリフェニレン(7 d)を0.991 g得た(収率33%)。そのI.R.と $^1\text{H-NMR}$ と元素分析との分析データは、この構造を支持している。

融点: 68.8、透明点: 224.2

I.R. (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2920, 2845( $\text{CH}_2$ ), 2227(CN), 1600, 1520(Ar), 1450.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (ppm): 0.87(t, 12H), 1.27 (m, 72H), 4.30(t, 8H), 7.71~8.47 (m, 4H).

元素分析: 実測値(計算値) N 4.95(4.96) C 78.37(78.67) H 10.43(10.71).

## 【 0 0 4 6 】

テトラキス[2, 3, 6, 7 - テトラキス(テトラデシルオキシ)]ジアザトリフェニレノテトラピラジノシアニート銅(II) (1 d)の合成

10

20

30

40

50

50 ml三口フラスコに、2,3-ジシアノ-6,7,10,11-テトラキス(テトラデシルオキシ)-1,4-ジアザトリフェニレン(7d)の0.300 g (0.295 mmol)、塩化銅0.0120 g (0.0899 mmol)、1-ヘキサノール3 mlおよびDBU7滴を入れ、24時間加熱還流させた。その後、放冷しメタノールを注いだ。沈殿物を自然濾過し、この濾物をエタノール、アセトン、酢酸エチルで順次洗浄した。カラムクロマトグラフィー(充填剤:シリカゲル, 溶媒:クロロホルム,  $R_f = 0.25$ )と、日本分析工業社製のリサイクルHPLC LC-918を用いて精製を行い、茶色の液晶物質のポルフィラジン系化合物としてテトラキス[2,3,6,7-テトラキス(テトラデシルオキシ)]ジアザトリフェニレンノテトラピラジノシアニナート銅(II) (1d)を73.4 mg得た(収率23%)。その元素分析とマトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析(MALDI-TOF: TOF-Mass)と電子スペクトルとの分析データは、この構造を支持している。

分解温度: 350

元素分析: 実測値(計算値) N 4.57(4.89) C 77.15(77.58) H 10.94(10.56)

TOF-Mass: 実測値(計算値) 4577.49(4582.71)

電子スペクトルデータ [nm (log )]: 252 (5.13), 276 (5.12), 364 (4.79), ca.400 (sh), ca.488 (sh), 660 (4.73), 732 (5.05).

【0047】

(比較例1~4)

実施例1~4のポルフィラジン系化合物(1a~1d)の直前前駆体である1,4-ジアザトリフェニレン誘導体(7a~7d)を夫々比較例1~4とした。

【0048】

(実施例および比較例の化合物の分析および物性評価)

実施例1~4のポルフィラジン系化合物(1a~1d)と、比較例1~4の1,4-ジアザトリフェニレン誘導体(7a~7d)との分析、および物性評価を行なった。

【0049】

(1. 質量分析および元素分析)

ポルフィラジン系化合物(1a~1d)と、1,4-ジアザトリフェニレン誘導体(7a~7d)とのMALDI-TOFの測定結果、および元素分析データを、表1にまとめて示す。

【0050】

10

20

30

【表 1】

表 1

実施番号 (化合物)	組成式 (分子量)	質量分析 スペクトル	元 素 分 析 実測値(計算値)(%)			
			N	C	H	
実施例 1 (1 a)	$C_{200}H_{286}N_{16}O_{16}Cu$ (3236.13)	3235.3	7.02(6.93)	74.58(74.23)	9.00(8.97)	10
実施例 2 (1 b)	$C_{232}H_{352}N_{16}O_{16}Cu$ (3684.99)	3686.8	6.12(6.08)	75.95(75.62)	9.88(9.63)	
実施例 3 (1 c)	$C_{264}H_{416}N_{16}O_{16}Cu$ (4133.85)	4132.7	5.39(5.42)	76.57(76.71)	10.65(10.14)	
実施例 4 (1 d)	$C_{296}H_{480}N_{16}O_{16}Cu$ (4582.71)	4577.5	4.57(4.89)	77.15(77.58)	10.94(10.56)	20
比較例 1 (7 a)	$C_{50}H_{72}N_4O_4$ (792.56)	—	7.09(7.06)	75.79(75.72)	8.87(9.15)	
比較例 2 (7 b)	$C_{58}H_{88}N_4O_4$ (905.34)	—	6.11(6.19)	76.63(76.95)	9.45(9.80)	
比較例 3 (7 c)	$C_{66}H_{104}N_4O_4$ (1017.56)	—	5.39(5.51)	77.74(77.90)	10.11(10.30)	30
比較例 4 (7 d)	$C_{74}H_{120}N_4O_4$ (1129.77)	—	4.95(4.96)	78.37(78.67)	10.43(10.71)	

## 【 0 0 5 1 】

1,4-ジアザトリフェニレン誘導体(7 a ~ 7 d)のクロロホルム溶液の電子吸収スペクトルのデータを、表 2 にまとめて示す。

## 【 0 0 5 2 】

【表 2】

表 2

実施番号 (化合物)	濃度 ( $\times 10^{-6}$ mol/l)	$\lambda^{\max}_{nm}$ ( $\log \epsilon$ )						
		ソ - レ - 帯					Q 帯	
実施例 1 (1 a)	6.76	252 (5.18)	276 (5.14)	364 (4.92)	約400 (sh)	約488 (sh)	660 (4.79)	732 (4.89)
実施例 2 (1 b)	6.70	252 (5.14)	276 (5.12)	364 (4.88)	約400 (sh)	約488 (sh)	660 (4.73)	732 (4.92)
実施例 3 (1 c)	6.59	254 (5.16)	278 (5.17)	364 (4.94)	約400 (sh)	約488 (sh)	660 (4.72)	734 (5.00)
実施例 4 (1 d)	6.68	252 (5.13)	276 (5.12)	364 (4.79)	約400 (sh)	約400 (sh)	660 (4.73)	732 (5.05)

10

20

## 【0053】

これらの分析データは、実施例および比較例の化合物の構造を支持している。

## 【0054】

(2. 相転移挙動)

実施例 1 ~ 4 のポルフィラジン系化合物 (1 a ~ 1 d) と比較例 1 ~ 4 の 1, 4 - ジアザトリフェニレン誘導体 (7 a ~ 7 d) との相転移温度と相転移エンタルピーを、表 3 にまとめて示す。

30

## 【0055】

【表 3】

表 3

実施番号 (化合物)	相		相転移温度(°C) [エンタルピー変化ΔH(kJ/mol)]	相							
	←	→									
実施例 1 (1 a)	Col <sub>tet</sub>	→	約340	分解	10						
実施例 2 (1 b)	Col <sub>tet</sub>	→	約 340	分解							
実施例 3 (1 c)	Col <sub>tet</sub>	→	約 350	分解							
実施例 4 (1 d)	Col <sub>tet</sub>	→	約 350	分解	20						
比較例 1 (7 a)	K <sub>1</sub>	↔	64.3 [5.83]	K <sub>2</sub>	↔	84.8 [103]	Col <sub>ho</sub>	↔	272.1 [6.74]	I.L.	
比較例 2 (7 b)	K <sub>1</sub>	↔	62.1 [5.68]	K <sub>2</sub>	↔	82.4 [69.7]	Col <sub>ho</sub>	↔	256.4 [7.41]	I.L.	
比較例 3 (7 c)	K <sub>1</sub>	↔	62.6 [3.92]	K <sub>2</sub>	↔	74.1 [75.1]	Col <sub>ho</sub>	↔	240.5 [7.29]	I.L.	30
比較例 4 (7 d)	K <sub>1</sub>	↔	44.6 [4.74]	K <sub>2</sub>	↔	68.8 [93.8]	Col <sub>ho</sub>	↔	224.2 [6.44]	I.L.	
K は結晶相 Col <sub>tet</sub> はテトラゴナルカラムナー相 Col <sub>ho</sub> はヘキサゴナルカラムオーダード相 I.L. は等方性液体											40

## 【 0 0 5 6 】

(2-a) ポルフィラジン系化合物の相転移挙動

ポルフィラジン系化合物(1 a ~ 1 d)は、表 3 から明らかなように、長鎖の長さに係わらず、室温から分解温度である約 3 4 0 ~ 3 5 0 までの極めて広い温度領域で、ただ一つのテトラゴナルカラムナー(Col<sub>tet</sub>)相を示した。このように非常に高温の分解温度まで等方性液体を与えないという大変興味深い特性を有していた。

## 【 0 0 5 7 】

(2-b) 1, 4 - ジアザトリフェニレン誘導体の相転移挙動

一方、1, 4 - ジアザトリフェニレン誘導体(7 a ~ 7 d)は、表 3 から明らかなように

50

、いずれも室温から二つの結晶相(K)を経て、一つのヘキサゴナルカラムナーオーダー(Col<sub>ho</sub>)相を示し、等方性液体(I.L.)へ転移する。1,4 - ジアザトリフェニレン誘導体(7 a ~ 7 d)は、アルコキシ基が炭素数8から14へと順次増えて長鎖となるにつれ、融点と透明点とが直線的に低下するというものであった。また、同じくアルコキシ基が長鎖となるにつれて、液晶温度範囲が1,4 - ジアザトリフェニレン誘導体(7 a)での温度幅187 から(7 d)での温度幅155 へと縮小していた。

【0058】

(3 . 実施例および比較例の化合物の液晶性評価)

(3-a) ポルフィラジン系化合物の液晶性

ポルフィラジン系化合物(1 a ~ 1 d)の加熱X線の測定データをまとめて表4に示す。

10

【0059】



【表 4】

表 4

実施番号 (化合物)	中間相 格子定数 (Å)	スペーシング (Å)		ミラー指数 (h k l)	
		実測値	計算値		
実施例 1 (1 a)	Col <sub>tet</sub> (室温) a=45.5 h=3.70 <sup>∴</sup> Z=1.28 for ρ =0.90*	32.7	32.5	(1 1 0)	10
		20.5	20.4	(2 1 0)	
		13.0	12.7	(3 2 0)	
実施例 2 (1 b)	Col <sub>tet</sub> (室温) a=49.3 h=3.72 <sup>∴</sup> Z=1.30 for ρ =0.90*	34.9	34.9	(1 1 0)	20
		23.4	23.7	(2 0 0)	
実施例 2 † (1 b)	Col <sub>tet</sub> (室温) a=46.4 h=3.72 Z=1.05 for ρ =0.90*	32.8	32.8	(1 1 0)	30
		20.7	20.7	(2 1 0)	
		16.9	16.4	(2 2 0)	
		15.6	15.5	(3 0 0)	
		12.8	12.9	(3 2 0)	
		11.4	11.3	(4 1 0)	
		9.75	9.28	(4 3 0)	
		7.45	-	h <sub>2</sub>	
		約4.4	-	#	
		3.72	-	h <sub>1</sub>	
実施例 3 (1 c)	Col <sub>tet</sub> (室温) a=50.0 h=3.70 <sup>∴</sup> Z=1.20 for ρ =0.90*	35.1	35.2	(1 1 0)	
		25.5	25.4	(2 0 0)	
実施例 4 (1 d)	Col <sub>tet</sub> (室温) a=48.8 h=3.70 <sup>∴</sup> Z=1.04 for ρ =0.90*	34.8	34.6	(1 1 0)	40
		15.3	15.4	(3 1 0)	

# : 溶融アルキル鎖の暈  
∴ : 推測スタッキング距離 (h)  
\* : 推測密度 (g/cm<sup>3</sup>)  
† : 別な X 線回折装置による測定

【 0 0 6 0 】

測定に用いた CCD/X 線小角散乱装置 (SAXS-CCD) は、その測定範囲が 2θ = 0.44 ~ 1

50

2°なので、スペーシング200～7.4の反射を測定することができる。

【0061】

表4から明らかのように、ポルフィラジン系化合物(1a～1d)の全ての液晶相はいずれもテトラゴナルカラムナー(Col<sub>tet</sub>)相であることが分かった。ポルフィラジン系化合物(1c)を例にとって説明すると、低角度側に2本の反射が観察された。これらのスペーシング比は1/2:1/2となり、2Dテトラゴナル相特有のスペーシング比となっている。

【0062】

なお、ポルフィラジン系化合物(1b)について、別なX線回折装置により測定した結果も併せて示す。何れの結果も低角度側でほぼ一致していた。

10

【0063】

(3-b) 1,4-ジアザトリフェニレン誘導体の液晶性

1,4-ジアザトリフェニレン誘導体(7c)は、230にて偏光顕微鏡で観察したところ、木枝のような枝分かれしたテクスチャーが観察された。二つの枝の間の角度は約60°であった。このようなテクスチャーはヘキサゴナルカラムナー(Col<sub>h</sub>)相特有のものである。

【0064】

1,4-ジアザトリフェニレン誘導体(7a～7d)の加熱X線の測定データをまとめて表5に示す。

【0065】

20

【表 5】

実施番号 (化合物)	中間相 格子定数 (Å)	スペーシング (Å)		ミラー指数 (h k l)	
		実測値	計算値		
比較例 1 (7 a)	Col <sub>h<sub>0</sub></sub> (120°C) a=22.1 h=3.49 Z=1.09 for ρ=1.00*	19.1	19.1	(1 0 0)	10
		11.0	11.0	(1 1 0)	
		9.48	9.55	(2 0 0)	
		約4.6	-	#	
		3.49	-	h	
比較例 2 (7 b)	Col <sub>h<sub>0</sub></sub> (120°C) a=23.9 h=3.47 Z=1.09 for ρ=1.00*	20.6	20.6	(1 0 0)	20
		11.8	11.7	(1 1 0)	
		10.2	10.0	(2 0 0)	
		約4.6	-	#	
		3.47	-	h	
比較例 2 † (7 b)	Col <sub>h<sub>0</sub></sub> (100°C) a=22.8 h=3.50 Z=1.04 for ρ=1.00*	19.7	19.7	(1 0 0)	30
		11.6	11.4	(1 1 0)	
		10.0	9.85	(2 0 0)	
		約4.8	-	#	
		3.50	-	h	
比較例 3 (7 c)	Col <sub>h<sub>0</sub></sub> (120°C) a=25.0 h=3.46 Z=1.09 for ρ=1.00*	21.6	21.6	(1 0 0)	40
		12.5	12.5	(1 1 0)	
		10.8	10.8	(2 0 0)	
		約4.6	-	#	
		3.46	-	h	
比較例 4 (7 d)	Col <sub>h<sub>0</sub></sub> (120°C) a=26.7 h=3.43 Z=1.10 for ρ=1.00*	23.1	23.1	(1 0 0)	
		13.4	13.3	(1 1 0)	
		11.6	11.6	(2 0 0)	
		約4.7	-	#	
		3.43	-	h	
#	: 熔融アルキル鎖由来の量				
*	: 推測密度 (g/cm <sup>3</sup> )				
†	: 別な X線回折装置による測定				

## 【 0 0 6 6 】

1, 4 - ジアザトリフェニレン誘導体(7 b)を例にして説明すると、表 5 から明らかのように、低角度側の 3 本の反射線のスペーシングが Col<sub>h</sub> 特有の 1 : 1 / 3 : 1 / 2 の比を示すというものであった。さらに、分子間のスタッキング距離(h)に相当する鋭い反射が観察されたので、この液晶相は Col<sub>h<sub>0</sub></sub> 相と同定された。他の 1, 4 - ジアザトリフェニレン誘導体(7 a、7 c、7 d)の液晶相も同様に Col<sub>h<sub>0</sub></sub> 相であることが分かった。

## 【 0 0 6 7 】

公知のトリフェニレン系ディスコティック液晶は、そのコア骨格のトリフェニレン環の周辺に長鎖が 6 本延びているから、Col<sub>h<sub>0</sub></sub> 相を示す。それに対し、1, 4 - ジアザトリフ

エニレン誘導体(7 a ~ 7 d)は、トリフェニレン環の周りにアルコキシ基の長鎖が4本しか伸びていないにもかかわらず、Col<sub>h<sub>o</sub></sub>相を示している。そのスタッキング距離が約3.5と短いためにインプレインダイマーが形成され、そのコアの周りを8本のアルコキシ長鎖が覆っているのであるとすれば、ダイマーの形成によりZ = 2となっているはずである。しかし表5から明らかなように、格子内に分子が一つ(Z = 1)しか存在しないから、ダイマーを形成していると考えられない。よって、1,4-ジアザトリフェニレン誘導体(7 a ~ 7 d)は、カラム内でモノマーが自由回転し、コア構造の周辺をアルコキシ長鎖で覆うことで、Col<sub>h<sub>o</sub></sub>液晶相を発現していると考えられる。

【0068】

なお、1,4-ジアザトリフェニレン誘導体(7 b)について別なX線回折装置により測定した結果も併せて示す。何れの結果もほぼ一致していた。

【0069】

(4.実施例の化合物のホメオトロピック配向性の評価)

実施例の化合物が、基板上で自発的に完璧なホメオトロピック配向を示しているかについて評価した。

【0070】

ホメオトロピック配向とは、図2(a)に示すように、基板に対して一次カラムが垂直に配向することである。したがって、ホメオトロピック配向を示す液晶相は、そのカラム軸に対して分子のコア構造面が垂直に並ぶCol<sub>h</sub>相とCol<sub>t<sub>et</sub></sub>相のみである。直交ニコルの間で偏光顕微鏡観察を行なうと、ホメオトロピック配向を示すCol<sub>h</sub>相とCol<sub>t<sub>et</sub></sub>相とは、真っ暗に見える。ホメオトロピック配向の他に暗視野を与えるのは、キュービック相、アモルファス状態のいずれかの場合である。それら三つのうち、ホメオトロピック配向している場合だけ、その薄膜を引っ搔いて図2(b)に示すように配向を乱すことにより、複屈折が生じその部分が明るく見える。一方、キュービック相やアモルファス状態の場合はその薄膜を引っ搔いても、真っ暗なままである。

【0071】

ポルフィラジン系化合物(1 a ~ 1 d)をクロロホルムに溶解させ、夫々ガラス基板上にキャストリングして薄膜を作成し、偏光顕微鏡観察を行なった。ポルフィラジン系化合物(1 a ~ 1 d)の薄膜を直交ニコルの間で観察した。

【0072】

ポルフィラジン系化合物(1 a)の薄膜は、極僅かに明視野を示した。このことから、ポルフィラジン系化合物(1 a)は、ほぼ完璧なホメオトロピック配向を示すことが分かった。

【0073】

ポルフィラジン系化合物(1 d)の薄膜は、完全な暗視野を示した。ポルフィラジン系化合物(1 d)の薄膜は、針で引っ搔いたときその部分だけ、図2(b)のように配向が乱れるため、明るく観察された。このことから、ポルフィラジン系化合物(1 d)の薄膜は、キュービック相でもアモルファス状態でもなく、配向欠陥がなく完璧に自発的なホメオトロピック配向を示していることが確認された。ポルフィラジン系化合物(1 d)の薄膜は、さらに加熱されると、分解温度より少し低い300℃付近から徐々に薄膜にひび割れが生じたことから、室温から約300℃までの広範な温度域で、完璧なホメオトロピック配向したまま、熱的に安定であることが分かった。

【0074】

ポルフィラジン系化合物(1 b、1 c)の薄膜も同様に、室温から約300℃までの広範な温度域で、完璧なホメオトロピック配向したまま、熱的に安定であった。

【0075】

なお、分析に際し、I.R.測定にはフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR) Nicolet NEXUS 670を用い、<sup>1</sup>H-NMR測定には<sup>1</sup>H-核磁気共鳴装置JEOL JNM-FX90Aを用い、元素分析には元素分析装置Perkin-Elmer elemental analyzer 2400を用い、電子吸収スペクトル測定には電子吸収スペクトル分光光度計Hitachi U-4100 spectrophotometerを用いた。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 6 】

また物性評価に際し、相転移温度および相転移カロリー測定には、示差走査熱量測定計(DSC) Shimadzu DSC-50と示差熱分析計(TG) Rigaku Thermo plus TG 8120とを用い、液晶相のテクスチャー観察には、Mettler FP80HT hot stage, Mettler FP90 Central Processorを装備した偏光顕微鏡Nikon ECLIPSE E600 POLを用いた。広角X線回折実験には、温度コントローラーとCu-K線を用いたX線回折装置Rigaku Rintを用い、小角X線回折実験には、マックサイエンス社製CCD/X線小角散乱装置SAXS-CCDを用いた。相転移挙動は、偏光顕微鏡観察、DSC測定、加熱X線構造解析により確立した。

## 【 0 0 7 7 】

次に、ディスコティック液晶素子、およびそれを用いた電子デバイスとして太陽電池を試作した。 10

## 【 0 0 7 8 】

(実施例5)

スピコート法により、インジウム錫酸化物(ITO)-ガラス基板上に、ポルフィラジン系化合物(1d)で厚さ50nmのディスコティック液晶膜を付し、ディスコティック液晶素子を作製した。薄膜を顕微鏡で観察したところ、広い面積で均一であったことから、この薄膜は、自発的に均一で完璧なホメオトロピック配向を示していることが確認された。

## 【 0 0 7 9 】

このディスコティック液晶膜を用いて、図3に示す太陽電池1を試作した。 20

## 【 0 0 8 0 】

ガラス基板10上のITO層11をアノードとし、それに付されたディスコティック液晶膜12を電子供与体とする。このディスコティック液晶膜12上に、電子受容体であるフラーレンC<sub>60</sub>を含有する膜13を付し、さらにその上にカソードとしてアルミニウム膜14を付した。アノード11とカソード14とを、電気負荷を介して繋いで、太陽電池1を得た。

## 【 0 0 8 1 】

ガラス基板10側から光を入射させた。ディスコティック液晶膜12で光が吸収され励起子が発生する。それが、ディスコティック液晶膜12へ拡散し、解離する。するとアノード11とカソード14とへ電荷移動が起こる。その結果、太陽電池として作用する。 30

## 【 0 0 8 2 】

この太陽電池について光照射時および暗時での性能を評価したところ、0.12%という極めて高い効率を示していた。このことは、ディスコティック液晶膜が完璧なホメオトロピック配向を示すことに起因していると、推察される。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 8 3 】

本発明のディスコティック液晶膜は、室温程度の低温から融点または分解点程度の高温までの広範な温度域で、自発的に完璧なホメオトロピック配向を示している。そのため、電導性や半導性のディスコティック液晶素子の原材として有用である。

## 【 0 0 8 4 】

このディスコティック液晶素子は、様々な電子デバイスに用いられる。広い面積の屋根や壁へ塗布できる太陽電池、極薄の層で電荷輸送性に優れた有機エレクトロルミネッセンス電荷輸送層や有機レーザー発光用電荷注入層、印刷可能で安価な商品タグ用の半導体や臭いセンサーまたはガスセンサー用の半導体、蒸着によらず広い面積に印刷やスピコティングした光メモリーや書込み可能コンパクトディスク(CD-R)やフォトケミカル・ホール・バーニング(PHB)の光学的記憶媒体、超小型テレビカメラに用いる撮像素子用光伝導性材料として、用いられる。 40

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 8 5 】

【図1】本発明を適用するディスコティック液晶と、本発明を適用外の液晶との配向を示 50

す模式図である。

【 0 0 8 6 】

【 図 2 】 本発明を適用するディスコティック液晶の完璧なホメオトロピック配向と、本発明を適用外のディスコティック液晶の乱れた配向とを示す模式図である。

【 0 0 8 7 】

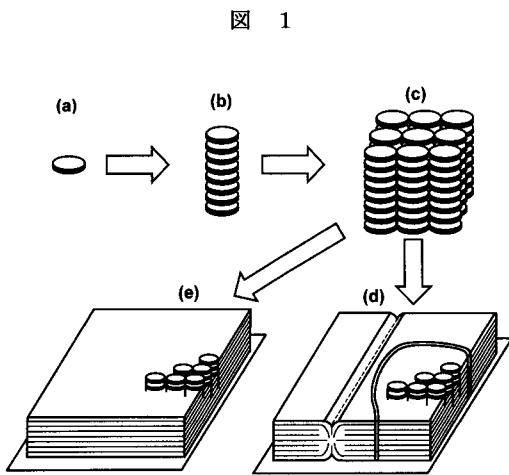
【 図 3 】 本発明を適用する太陽電池の模式図である。

【 符号の説明 】

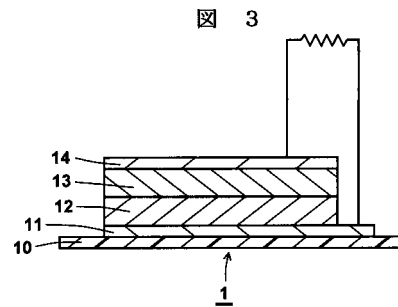
【 0 0 8 8 】

1 は太陽電池、10 はガラス基板、11 はITO層、12 はディスコティック液晶膜、13 は電子受容体の膜、14 はアルミニウム膜である。

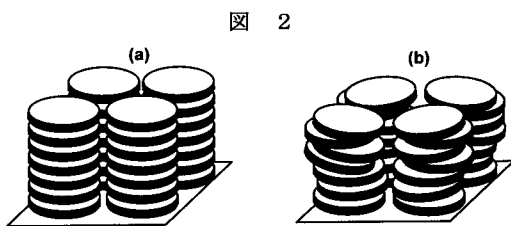
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 F 1/08 C

(56)参考文献 特開平01-034791(JP,A)  
特開平02-289576(JP,A)  
特開平02-029660(JP,A)  
特開平02-039161(JP,A)  
特開2000-281681(JP,A)  
特開平02-215783(JP,A)

MOHR,B. et al, Synthesis of triphenylene-based porphyrazinato metal(II) complexes which display discotic columnar mesomorphism, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995年, No.10, p.995-6

HATSUSAKA, K. et al, J. Mater. Chem., 2001年, Vol.11, No.2, p.423-33

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 1 9 / 4 0

H 0 1 L 5 1 / 5 0

C 0 7 D 4 8 7 / 2 2

C 0 7 F 1 / 0 8

CAPLUS/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)