

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750157

研究課題名（和文） ディスコチック液晶相を示す光応答性蝶番分子の創製と液晶相の光制御

研究課題名（英文） Development of molecular hinges with discotic liquid-crystalline property and photo-switching of its liquid-crystal phases

研究代表者

則包 恭央（NORIKANE YASUO）

独立行政法人産業技術総合研究所・光技術研究部門・研究員

研究者番号：50425740

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、光刺激に応答して、液晶相と等方相（液体）の間をスイッチング可能なディスコチック液晶分子系を開発することを目標とする。そのために、液晶核である大環状アゾベンゼンの周囲に、柔軟な側鎖を共有結合で導入した化合物を合成したところ、この化合物の光照射に伴う分子の大きな構造変化により、可逆的な液晶相変化の誘起が可能であることが明らかになった。さらに、これらの化合物は、光照射によって、結晶から液体への相転移を示した。

研究成果の概要（英文）：The scope of this study is to develop discotic liquid-crystalline materials, those have capability to switch their phases between liquid crystal and isotropic (liquid) upon irradiation of light. Liquid-crystalline macrocyclic azobenzenes bearing alkoxy side chains, exhibit isothermal phase transitions from liquid-crystal to isotropic as well as from crystal to isotropic phases upon light irradiation due to the drastic conformational change of their macrocyclic backbone.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：有機光化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：液晶・結晶、光応答性材料

1. 研究開始当初の背景

円盤状の形状をした分子が、面方向に規則性を持って配列した液晶状態(図1)は、一般的にディスコチック液晶と呼ばれる。平面の分子がスタックする構造を取ることから、棒状分子が示す液晶(カラムチック液晶)とは異なる性質を示す事が知られている。液晶核に相当する共役分子の π 電子間の相互作用により電気伝導性、光伝導性、フォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンスを

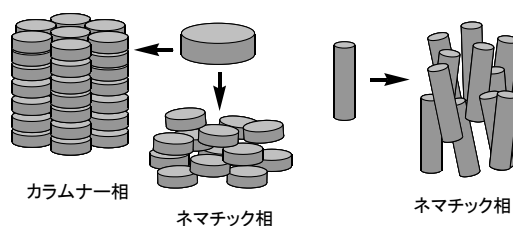


図1 ディスコチック液晶(左)とカラムチック液晶(右)の模式図

示すことが報告されていることから、ディスコチック液晶は有機エレクトロニクス材料として注目されており、太陽電池、有機 LED や FET(電界効果トランジスタ)等への応用が期待されている。

この液晶を用いたデバイス特性は分子の秩序や配向に大きく依存することから、外部刺激を用いて液晶状態を制御(高秩序状態 \leftrightarrow 低秩序状態)すると、オン-オフ状態のスイッチングが原理的に可能となり、例えば外部刺激によって電流を制御するトランジスタを作成できる。ここで外部刺激としては温度、磁場、電場、光等が挙げられるが、刺激を与える時間および空間の制御が容易であることや、複雑な電極を必要としないことから光が有望である。

これまでに、ディスコチック液晶の配向を光で制御する試みがなされている。例えば、アゾベンゼン等の光応答性化合物で修飾した配向膜によって配向を誘起する方法(K. Ichimura *et al. Adv. Mater.* **2000**, *12*, 950., S. Furumi *et al. J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1277.)や、液晶分子を赤外レーザーで振動励起して配向を誘起する方法(H. Monobe *et al. Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 2677.)が報告されている。これらの研究では、分子の配向を揃えるための重要なファクターについて検討されている。しかし、応募者の知る限り、液晶中心核の光異性化に伴う構造変化を利用して、ディスコチック液晶の配向をダイナミックにスイッチングしたという報告は無い。一方で、棒状分子から成るカラミチック液晶では、アゾベンゼン誘導体のような光によって形状が変化する液晶分子によって、ダイナミックに相変化が起こることが知られている(例えば K. Ichimura, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1847.)。この発展として、ディスコチック液晶分子自体が光に反応して大きな構造変化を可逆的に起こすことができれば、ドラスティックな液晶相変化の誘起が期待できる(図 2)。しかし、これまでは、合成上困難であったこともあり、液晶核として適用可能な円盤状の光応答性化合物が無かった。そこで本研究課題では、応募者がこれまで培ってきた合成および光化学の研究の知

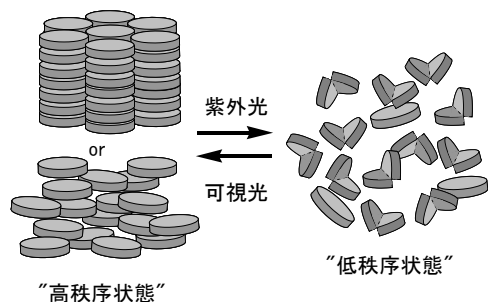


図2 光応答性分子によるディスコチック液晶の光スイッチングの概念図

見を生かして、大環状アゾベンゼンを新たに液晶核として活用したディスコチック液晶を開発するという着想に至った。

2. 研究の目的

本研究課題では、光刺激に応答するディスコチック液晶分子系を開発することを目標とする。そのために、液晶核である大環状アゾベンゼンの周囲に、柔軟な側鎖を共有結合で導入した化合物を合成し、光照射に伴う分子の大きな構造変化を利用することにより、可逆的な液晶相変化の誘起が可能であることを明らかにする。本研究課題では、次の3つの段階に主眼を置く。①目的化合物の適切なデザインと合成反応の最適化、②発現する液晶相の同定、③液晶相中での光異性化反応とそれに伴う相変化の確認と評価。以上の事を検討することにより、分子の構造と液晶相のスイッチング特性の関連性について明らかにする。これまでに光応答性の液晶核を持つディスコチック液晶の報告例が無いので、本研究ではこの仮説の検証に主眼を置き、発現した液晶相(ネマチック相およびコラムナー相等)全てに対して光応答性を検討する。本研究では、図3の化合物2bおよび3bを目的化合物とした。

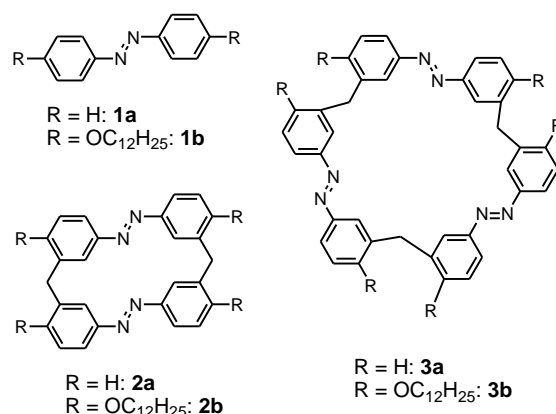


図3 直鎖アゾベンゼンおよび大環状アゾベンゼンの構造式

3. 研究の方法

目的化合物(2bおよび3b)は、三段階の反応によって合成した。一段階目にパラニトロフェノールをホルムアルデヒドと縮合することで二量化し、二段階目でフェノール性ヒドロキシ基に長鎖アルキル基を導入した。得られたジニトロ化合物は、水素化リチウムアルミニウムを用いた還元的カップリングによりアゾベンゼン多量体へと導き、サイズ排除クロマトグラフィー(GPC)を用いて二量体(2b)および三量体(3b)を単離した。得られた化合物は ^1H および ^{13}C NMR、MALDI-TOF法による質量分析によって同定した。また、それぞれの化合物の純度はHPLCで確認した。

液晶の評価は、偏光顕微鏡観察、示差走査熱量分析、X線回折などを用いて行った。光照射は、高圧水銀灯から光学フィルターを用いて365 nmの輝線を取り出して行った。また、アゾベンゼンの光異性化は、光照射前後の紫外可視吸収スペクトルを測定することにより評価した。

4. 研究成果

得られた大環状アゾベンゼン(2b および 3b)をそれぞれガラスサンドイッチセルに封入し、ホットステージを備えた偏光顕微鏡により観察した。図4(a)および(b)はそれぞれ、120°Cにおける2bと室温(25°C)における3bの偏光顕微鏡写真である。2bおよび3bともに、クロスニコル下で複屈折を示し、かつ、流動性を有していた。特に、2bはスメクチック相に特徴的なファンテクスチャを示した(図4(a))。一方で3bにおいては明瞭なテクスチャが見られなかった。

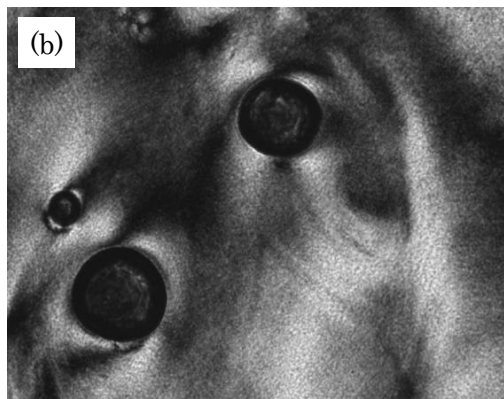
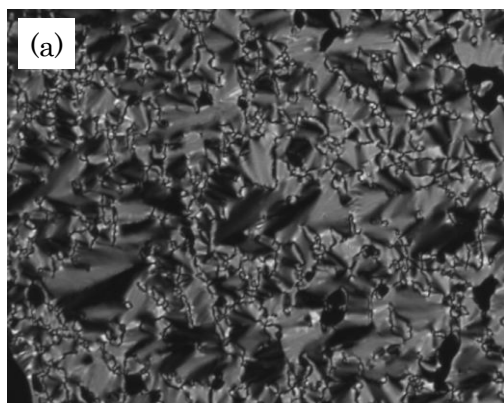


図4 (a) 2bの120°Cにおける偏光顕微鏡写真および (b) 3bの25°Cにおける偏光顕微鏡写真

示差走査熱量分析(DSC)により、2bおよび3bの熱挙動を解析した。その結果、2bは冷却時に121°Cから84°Cまでの範囲で液晶相を示した。一方で、3bは、冷却時に60°C以下の温度範囲で液晶相を示した。

さらに、2bおよび3bの液晶相を、それぞれの化合物が液晶相を示す温度において、X線回折法により分析した。2bの液晶相のX線回折測定において、分子長35 Åより若干短

い33 Åの周期構造に対応する急峻な回折ピークが観察された。このことから、2bの液晶相は、アルキル鎖が部分的にかみ合ったスメクチック相(SmC)であると考えられる。一方、3bの液晶相のX線回折測定においては、分子長38 Åに対応するブロードなピーク、および融解アルキル鎖に対応するブロードなハロー(halo)のみが観察された。このことから、3bの液晶相は、秩序性の低い中間相(M)であることがわかった。

2bおよび3bのクロロホルム溶液(1.0×10⁻⁵ M)の紫外可視吸収スペクトルを、紫外光(365 nm)の照射前および照射後において測定した。その結果、双方の化合物において、紫外光照射後に、アゾベンゼンの360 nm付近の吸収が減少し、450~500 nm付近の弱い吸収が増加した。無溶媒の薄膜状態の2bおよび3bにおいても、ほぼ同様の変化が観測された。これらのスペクトルの変化は、アゾベンゼンの光異性化に伴うスペクトル変化と同様であることから、これは2bおよび3bが、紫外光照射によって効率的に光異性化することを明らかに示している。光照射前においては、2bおよび3bはいずれもすべてのアゾベンゼンがトランス体であるが、紫外線の照射によって段階的に光異性化が進行し、シス体が優勢な光定常状態に達する。

液晶状態における光応答性を調べるため、2bおよび3bをガラスサンドイッチセルに封入し、偏光顕微鏡観察下で紫外光を照射した。図5に120°Cにおける2bの偏光顕微鏡写真を示す。(a)、(b)、および(c)はそれぞれ、紫外光照射前、紫外光照射直後、および照射10秒後のクロスニコル下における偏光顕微鏡写真である。紫外光照射によって、照射を受けた部分において液晶相から等方相への相転移が誘起され、暗視野が観測された(図5(b))。照射後、数秒程度で図5(c)に示すように液晶相が再形成された。これは、2bの液晶相が発現する温度が100°C前後と高温であるため、熱によってアゾベンゼンの逆異性化(シス体→トランス体)が速やかに進行したためである。

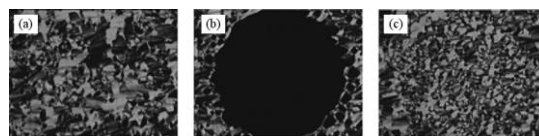


図5 120°Cにおける2bの偏光顕微鏡写真。(a)は紫外光照射前、(b)は紫外光照射直後、および(c)は紫外光照射10秒後の写真。

3bの室温(25°C)における偏光顕微鏡写真を図6に示す。(a)、(b)、および(c)はそれぞれ、紫外光照射前、紫外光照射直後、および照射10秒後のクロスニコル下における偏光顕微鏡写真である。2bと同様に、紫外光照射を受けた部分において、液晶相から等

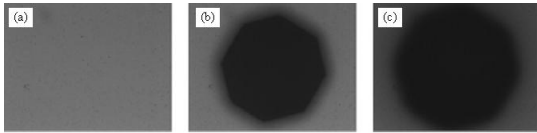


図6 室温(25°C)における3bの偏光顕微鏡写真。(a)は紫外光照射前、(b)は紫外光照射直後、および(c)は紫外光照射10秒後の写真。

方相への相転移が観測された(図6(b))。一方で、光照射10秒後(図6(c))は2bの場合と異なり、光照射された領域が等方的な状態が保持された。これは、3bの中間相が出現する温度が室温付近であるため、熱によるアゾベンゼンの逆異性化が抑制されたためである。

以上のデータが示すように、化合物2bおよび3bにおいて、液晶相から等方相への光による相転移が観測され、しかも3bにおいては、ディスコチック相と見られる液晶相からの相転移を示した。

さらに本研究課題を実施する上で、驚くべき実験結果を得た。2bおよび3bの結晶に光を照射すると、結晶がから液体へ相転移することを見いだした(図7)。熱でこれらの物質を融解させるには、100°C以上の温度が必要であるが、室温状態で光を照射部分だけが融解する。さらに、この状態変化は、照射する光と温度の二種類の条件を制御することによって、何度も繰り返して起こすことができる。この成果は、通常では加熱によってだけ起こる固体から液体への状態変化が、光異性化反応で起こることを示した世界初の例である。これらの成果は、論文と同時に、産総研からプレスリリースされ、新聞においても報道(2010年12月2日付、日刊工業新聞、日経産業新聞、化学工業日報)された。

固体から液体への状態変化(融解)は、あらゆる物質の基本的な性質であり、通常は熱(温度変化)によって生じる現象である。一方、光を照射することで物質の状態が変化する材料である感光性樹脂では、光によって液体から固体、固体から液体への変化等が生じ

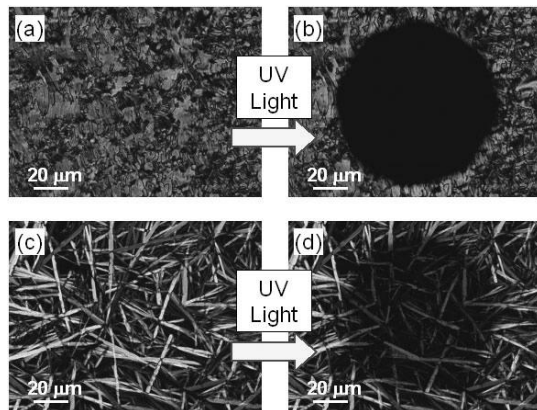


図7 室温(25°C)における3bの偏光顕微鏡写真。(a)は紫外光照射前、(b)は紫外光照射直後、および(c)は紫外光照射10秒後の写真。

る。これらは、印刷用の製版やエレクトロニクス分野での微細加工技術などに広く用いられているが、ほとんどにおいて光重合反応や光分解反応を利用しているため、一度使用すると元の状態へ戻すことができない。持続可能な社会を構築する上でも、再利用可能な光応答性材料の開発は重要な課題の一つである。以上のことから、本研究成果は、フォトリソグラフィ材料や、光で剥がれる接着材料などへの応用が考えられ、今後の波及効果は極めて大きいと予想される。

本研究課題を通して、ディスコチック液晶であるコラムナー相から液体への光相転移だけではなく、結晶から液体への光相転移も見いだすことに成功し、当初の目的以上の成果が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① 則包恭央、光で溶ける有機材料の開発 — 再利用可能な新しい光応答性材料、未来材料、査読無、11巻4号、2011、pp.62-64
- ② 則包恭央、吉田勝、繰り返し使用可能な光で溶ける有機材料の開発とその可能性、MATERIAL STAGE (月刊マテリアルステージ)、査読無、10巻11号、2011、pp.27-29
- ③ 阿澄玲子、近松真之、則包恭央、有機光・電子材料およびデバイスの開発、0 plus E (OPTICS+ELECTRONICS)、査読無、33巻2号、2011、pp.163-166
- ④ 則包恭央、平井友樹、吉田勝、Photoinduced Isothermal Phase Transitions of Liquid-Crystalline Macrocyclic Azobenzenes、Chemical Communications、査読有、Vol.47、2011、pp.1770-1772
- ⑤ 則包恭央、平井友樹、吉田勝、環状構造を有する光応答性液晶化合物の開発、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、Vol. 110、No. 59、2010、pp.45-49

[学会発表] (計9件)

- ① 則包恭央、平井友樹、吉田勝、光によって溶ける有機フォトクロミック材料、日本化学会第91春季年会、神奈川大学横浜キャンパス(横浜市)、2011年3月28日 ※学会の開催は、東日本大震災のためにキャンセルされたが、発表は成立。
- ② 則包恭央、平井友樹、吉田勝、Reversible Solid/Liquid Phase Transitions Induced by Photoisomerization of Macrocyclic Azobenzene Derivatives、Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE 6)、仙台国際センター(仙台市)、2011

年3月17日 ※学会の開催は、東日本大震災のためにキャンセルされたが、発表は成立

- ③ 則包恭央、平井友樹、吉田勝、液晶性を有する光応答性大環状化合物の等温的相転移 (Isothermal Phase Transitions of Liquid-Crystalline Photoresponsive Macrocyclic Compounds)、第20回日本MRS学術シンポジウム (20th Academic Symposium of MRS-Japan 2010)、開港記念館 (横浜市)、2010年12月22日
- ④ 則包恭央、平井友樹、吉田勝、液晶性大環状アゾベンゼンの光化学的挙動、2010年光化学討論会、千葉大学西千葉キャンパス、2010年9月8日
- ⑤ 則包恭央、平井友樹、吉田勝、Self-assembly and Photochemical Properties of Liquid-crystalline Macrocyclic Azobenzenes、XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry, Ferrara, Italy, July, 2010. 2010年7月14日
- ⑥ 則包恭央、平井友樹、吉田勝、大環状アゾベンゼンの液晶性と光応答挙動、第14回液晶化学研究会シンポジウム、東京大学本郷キャンパス、2010年6月28日
- ⑦ 則包恭央、平井友樹、吉田勝、Liquid-Crystal Properties of Photoresponsive Macrocyclic Azobenzene、Industry-academic Forum on Active Polymers for Pattern Integration & JSPS/NRF 3rd Joint Seminar for Nanomaterials, Busan, Korea, 2010年6月25日
- ⑧ 則包恭央、平井友樹、吉田勝、Liquid-Crystal Properties of Photoresponsive Macrocyclic Azobenzenes、5th International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry (V ISMSC 2010)、奈良県新公会堂 (奈良市)、2010年6月9日
- ⑨ 則包恭央、平井友樹、吉田勝、環状構造を有する光応答性液晶化合物の開発、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会、機械振興会館 (東京都港区)、2010年5月27日

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

名称：光応答性液晶化合物およびその応用
発明者：則包恭央、平井友樹、吉田勝
権利者：独立行政法人産業技術総合研究所
種類：特許
番号：PCT/JP2011/002603
出願年月日：22年5月10日
国内外の別：国外

名称：光応答性液晶化合物およびその応用
発明者：則包恭央、平井友樹、吉田勝
権利者：独立行政法人産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願2010-252846
出願年月日：22年11月11日
国内外の別：国内

名称：光応答性液晶化合物と組成物
発明者：則包恭央、平井友樹、吉田勝
権利者：独立行政法人産業技術総合研究所
種類：特許
番号：特願2010-108325
出願年月日：22年5月10日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

①産業技術総合研究所プレスリリース「光で溶ける有機材料を開発」2010年12月2日付
http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2010/pr20101202/pr20101202.html

則包恭央ウェブページ

<http://staff.aist.go.jp/y-norikane/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

則包 恭央 (NORIKANE YASUO)

独立行政法人産業技術総合研究所・光技術
研究部門・研究員

研究者番号：50425740