

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655118

研究課題名(和文) 前例なき三次元構造形態を有するディスコティック液晶の相挙動の徹底解明

研究課題名(英文) Intensive Investigation of Phase Behaviors of Discotic Liquid Crystals with an Unprecedented 3D Structure

研究代表者

福島 孝典 (Fukushima, Takanori)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：70281970

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：代表的なディスク状液晶メソゲンであるトリフェニレンコアに、イミダゾリウムイオンを末端に有するアルキル側鎖を導入した誘導体が、双連続キュービック相を発現するという新現象の発見に基づき、本研究では、このキュービック相の構造解明に挑戦した。シンプルな構造ながらメソゲンとしてこれまで検討例がなかったトリフェニレンヘキサカルボン酸エステルをデザインし、その類縁体の検討からモノドメイン性が高いキュービック液晶を見出すことに成功した。この液晶のX線構造解析により、従来のキュービック相の想定構造とは異なり、ジャイロイドとリングからなる新しい構造をもつキュービック液晶の存在を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Based on our original finding that hexaalkoxytriphenylene derivatives, carrying imidazolium ion-terminated paraffinic side chains, generate a unique bicontinuous cubic mesophase, the present research aimed to elucidate the structural aspects of this new class of liquid crystalline (LC) materials. After many trials, we found that the use of triphenylene hexacarboxylic ester, in place of a hexaalkoxytriphenylene core, leads to the formation of a monodomain cubic mesophase. This finding allowed us to unveil the electron density map of the LC material. Indeed, the resultant structure is unprecedented and is characterized by a hybrid structure of gyroid and ring domains, consisting of assemblies of the imidazolium-ion pendants.

研究分野：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 キュービック相 トリフェニレン イミダゾリウムイオン 自己集合

1. 研究開始当初の背景

一般に、広いパイ共役コアに柔軟な側鎖が置換したディスク状分子は、スタッキング相互作用とコア/側鎖間の相分離により、一次元のカラム構造を形成する。そしてこのカラムが二次元的に集まり、ヘキサゴナルやレクタングル格子をもつカラムナール液晶相を発現する。ディスコティック液晶といえばカラムナール相、というのがこれまでの常識であった。

しかし最近、研究代表者らは、代表的なディスコティックメソゲンであるトリフェニレンに対し、イミダゾリウムイオンを末端に有するアルキル基を側鎖として導入した誘導体が、低温域で *Ia3d* 型の双連続キュービック (Cub_{bi}) 相を、その高温域でヘキサゴナルカラムナール (Col_h) 相を発現するという予期せぬ現象を発見した。それまで、 Cub_{bi} 相を発現するディスコティック液晶分子の例は、ある種のフタロシアニン誘導体しか知られていない。研究代表者らのグループは、このトリフェニレン誘導体が示す特異な液晶挙動を解明すべく、「イミダゾリウムイオン部位」、「対アニオン」、および「側鎖の長さ」を変えた 18 種類の誘導体を合成し、それらの液晶挙動に関する系統的な検討から Cub_{bi} 相を発現するための分子構造パラメータを明らかにした。その後、 Cub_{bi} 相の構造解析を慎重に推し進めた結果、さらに驚くべきことに、これらの分子が形成する Cub_{bi} 構造は、これまで *Ia3d* の空間群として想定されていたジャイロイド構造とは異なる特異な三次元構造を有している可能性が浮かび上がってきた。

2. 研究の目的

本研究では、「ディスク状分子が形成する双連続キュービック液晶相」という過去にもほとんど例を見ないこの液晶構造の全貌を解明し、相転移メカニズムを考察するとともに、この新しい構造形態により発現する新機能を探求することを目的とした。より具体的には、*Ia3d* 型の Cub_{bi} 相を発現したイミダゾリウムイオンを側鎖末端に有するヘキサアルコキシトリフェニレン誘導体の設計に基づき、(1) 合成化学的アプローチによる Cub_{bi} 相形成能を有するディスク状分子の発掘、(2) Cub_{bi} 相を発現する液晶のモノド

メイン化へ向けた検討と X 線回折法による構造解析、(3) 構造的かつ熱力学的見地からの相転移挙動の解明を中心課題として研究を推進した。

3. 研究の方法

合成化学的アプローチによる *Ia3d* 型 Cub_{bi} 相形成能を有するディスク状分子の探索では、特にスタック能に影響を及ぼすコアユニットの電子密度、ならびに側鎖構造を工夫し、数種の液晶分子をデザインした。合成した分子が発現する液晶相の構造と相転移挙動について、偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定、シンクロトロン放射光を用いた X 線回折法によるデータ収集と、最大エントロピー法を用いたデータ解析を行った。また、モノドメインの Cub_{bi} 構造を得ることに成功したことから、タンパク質 X 線構造解析の技術を駆使して反射データを収集し、電子密度分布解析を行った。さらに、このディスク状分子の固体 NMR 測定とレオロジー測定により *Ia3d* 型 Cub_{bi} 相の動的性質について検討した。加えて、エステル置換トリフェニレンにキラリティを導入した誘導体を合成し、集合化挙動についても検討を加えた。

4. 研究成果

Cub_{bi} 相を発現するディスク状液晶分子群の開拓を目指し、研究代表者らが既に見出しているヘキサアルコキシトリフェニレンに代わる新しいコアモチーフを探求した。最近、研究代表者らは、コアの電子密度を減少させたエステル置換トリフェニレンの側鎖に単純なアルキル基を導入した誘導体 (図 1) を合成し、それらの液晶挙動を系統的に調べた。

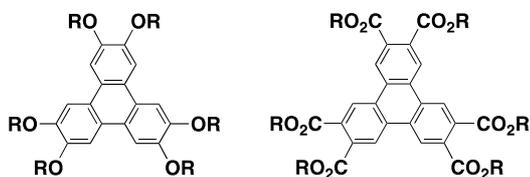


図 1. ヘキサアルコキシトリフェニレン (左) およびトリフェニレンヘキサカルボン酸エステルの誘導体 (右) の分子構造。R はアルキル基。

その結果、室温を含む広い温度範囲で Col_h 相を示すブチル、ヘキシル、オクチル、デシルエステル体が形成するカラムは、ガラス基板、ポリマー、金属などを含む様々な基板上で自発的に大面積ホモトロピック配向す

る特異な配向性を示した。メチルエステル体の単結晶構造から、エステル基に由来する双極子—双極子相互作用によりカラムが二次元的な長距離相関を有し、この配向性を実現していることが示唆された。実際、これらの液晶で観測された粉末X線回折ピークの半値幅から求めたヘキサゴナル格子の相関長は、これまで報告されている Col_h 液晶に比べて著しく大きい値を示した。

本研究の最重要課題は、ディスコティック液晶分子が形成する新しい Cub_{bi} 相の構造を実験的に解明することである。そのためには、モノドメインを与える液晶分子を見出すことが不可欠である。これは基礎科学的にも極めて大きな挑戦であったが、まさに奇跡的に、ディスコティックメソゲンとしてこれまで用いられたことがなかった上記のトリフェニレンヘキサカルボン酸エステルの誘導体の検討から、モノドメイン化する液晶分子を見出すことに成功した。

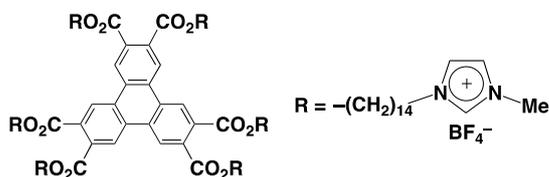


図2 .モノドメイン Cub_{bi} 相を形成するトリフェニレンヘキサカルボン酸エステル誘導体の分子構造。

トリフェニレンヘキサカルボン酸エステルの側鎖末端にイミダゾリウムイオンを導入した誘導体(図2)を合成したところ、これらの液晶分子は Col_h 相を発現せず、25→81 °C および 81→146 °C の温度範囲(加熱過程)でカラム構造を有する orthorhombic 相を発現し、また 146→200 °C の高温領域では Ia3d 型 Cub_{bi} 相を発現することを見出した。この挙動は、これまで検討してきたヘキサアルコキシトリフェニレン誘導体の相転移挙動とは大きく異なる。さらに、偏光顕微鏡観察の過程で、この新たな液晶分子はモノドメイン化した相を与える傾向が強い特徴を有していた。多くの試行錯誤の結果、液晶サンプルをガラスキャピラリの先端に担持すれば、モノドメイン化させられることを見出した。そこで、SPring-8 のビームライン BL26B2 において、単結晶構造解析に用いるものと類似の実験系により反射を収集したところ、電子密度解析が可能な良好なデータ

を得ることができた。解析の結果得られた描像(図3)は、これまで想定されてきた Ia3d に属するジャイロイド構造とは大きく異なり、ジャイロイド構造とリング構造を含む巨大な格子により形成されていることが示された。この描像は、最大エントロピー法による電子密度解析からも支持された。興味深いことに、イミダゾリウムイオン部位の対アニオンを変えた誘導体を用いた解析では、対アニオンのサイズが大きくなると、高電子密度部位であるジャイロイドとリング構造がともに大きくなった。この結果は、ジャイロイドとリングの両方ともイミダゾリウムイオン部位の集合により形成されていることを意味している。

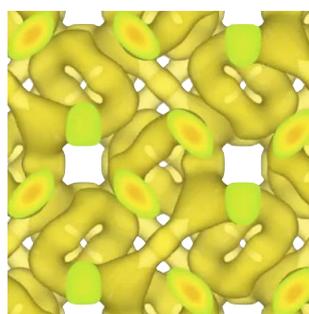


図3 . イミダゾリウムイオン部位をアルキル側鎖末端に有するトリフェニレン誘導体が形成する Cub_{bi} 相の電子密度マップ(50%)。格子一辺の長さは 9.16 nm .

上述した X 線構造解析による検討に加え、固体 NMR、密度、およびレオロジーの観点から、新しい Ia3d 型 Cub_{bi} 相の性質について詳細に調べた。はじめに、エステル誘導体に比べてより低温域でキュービック相を発現するヘキサアルコキシトリフェニレン誘導体に関して検討した結果、この物質は、固体のように堅い性質を示す一方、その内部では分子運動できるというユニークな特性を有することが示された。同様の結果はエステル誘導体についても得られた。すなわち、これらのトリフェニレン誘導体が形成する Cub_{bi} 相は、結晶のような位置と配向の規則性をもちながら、液体のような流動性を併せもつという、既存のいかなる物質の状態とも異なる極めてユニークな特性を有することが示唆された。以上、前例なき Ia3d 型 Cub_{bi} 相の構造解明に向け、(1) 分子集合体の巨視的モノドメインサンプルの作製、(2) X 線反射データの収集と精密構造解析、(3) 機械的特性の評価のいずれにおいても十分な成果が得られ、本研究で掲げた挑戦的課題を解決することができた。

本研究の展開として、従来のフッ素系アニオンとは異なる対アニオンを用いて調整したイミダゾリウムイオン-トリフェニレン複合分子の液晶挙動を調べたところ、これまでの常識では説明できない、外部刺激による相転移現象の可能性が示された。現在、その観測事実から想定される構造化メカニズムについて詳細に検討中である。

さらに、エステル置換トリフェニレンの分子集合挙動が明らかとなったことから、本研究期間内に、側鎖に導入したキラルなアルキル基がトリフェニレン誘導体の相転移挙動と分子集合構造に与える影響についても検討した。その結果、Col_h相を発現するブチルエステル体と同じ末端鎖長のキラルトリフェニレンは、バルク状態で加熱・冷却するだけで「単結晶」といえるほど規則的に配列した三次元構造からなるモドメインを形成することを見出した。この結果は、基礎科学ばかりでなく、液晶材料の実応用にとっても重要な知見を与える可能性を秘めており、今後多角的な展開研究を実施する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件:すべて査読有り)

1. "*o*-Phenylene Octamers as Surface Modifiers for Homeotropic Columnar Ordering of Discotic Liquid Crystals", Takashi Kajitani, Yuki Suna, Atsuko Kosaka, Terutsune Osawa, Shigenori Fujikawa, Masaki Takata, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14564–14567.
DOI: 10.1021/ja4087853
2. "Amphiphilic Design of a Discotic Liquid-Crystalline Molecule for Dipole Manipulation: Hierarchical Columnar Assemblies with a 2D Superlattice Structure", Ming-Che Yeh, Yu-Lou Su, Mei-Chun Tzeng, Chi Wi Ong, Takashi Kajitani, Hideo Enozawa, Masaki Takata, Yoshiko Koizumi, Akinori Saeki, Shu Seki, Takanori Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1031–1034.
DOI: 10.1002/anie.201207708
3. "Wide-Range 2D Lattice Correlation Unveiled for Columnarly Assembled Triphenylene Hexacarboxylic Esters", Terutsune Osawa, Takashi Kajitani, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Ohsumi, Sono Sasaki, Masaki Takata, Yoshiko Koizumi, Akinori Saeki, Shu Seki, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7990–7993.
DOI: 10.1002/anie.201203077

〔学会発表〕(計10件)

1. "π 共役-イオン複合分子が織りなす新構造・新現象", 福島孝典, 日本化学会第94春季年会(2014年3月26日~3月29日, 名古屋大学)
2. "Triphenylene Hexacarboxylic Ester as a Classic yet New Discotic Mesogen", Takanori Fukushima, 5th International Symposium on Emergence of Highly Elaborated π-Space and Its Function(2013年10月24日~10月26日, 岡崎コンファレンスセンター)
3. "Non-Covalent Nanostructures with Functional π-Systems", Takanori Fukushima, The 15th Asian Chemical Congress (2013 15th ACC) Resorts World Sentosa(2013年8月19日~8月23日, シンガポール)
4. "Liquid-Crystalline Assemblies of Triphenylene Hexacarboxylic Esters with Unique 2D and 3D structures", Takanori Fukushima, 2013 International Conference on Self-Assembled Functional Materials(2013年7月5日~7月7日, 南京)
5. "Unique 2D- and 3D Assemblies from Liquid Crystalline Triphenylene Hexacarboxylic Esters", Takashi Kajitani, Daisuke Hashizume, Terutsune Osawa, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, The 5th Gratama Workshop(2013年5月29日~6月1日, 東京工業大学)
6. "前例無き三次元構造を有するソフトマター", 福島孝典, 日本化学会第93春季年会(2013年3月22日~3月25日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス)
7. "特異な分子集合挙動を示す液晶性トリフェニレンヘキサカルボン酸エステル", 梶谷孝, 橋爪大輔, 大澤輝恒, 小阪敦子, 福島孝典, 相田卓三, 第61回高分子討論

会(2012年9月19日～9月21日,名古屋工業大学)

8. "前例無き三次元液晶構造の発見", 福島孝典, 第61回高分子討論会(2012年9月19日～9月21日,名古屋工業大学)
9. "トリフェニレンにエステル基が直結したディスコティック液晶の特異な集合体形成", 梶谷孝, 大澤輝恒, 橋爪大輔, 福島孝典, 相田卓三, 2012年日本液晶学会討論会(2012年9月5日～9月7日,千葉大学)
10. "エステル基が直結した液晶性トリフェニレンの特異な集合体形成", 梶谷孝, 大澤輝恒, 小泉美子, 橋爪大輔, 福島孝典, 佐伯昭紀, 関修平, 相田卓三, 第61回高分子学会年次大会(2012年5月29日～5月31日,パシフィコ横浜)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ

<http://fuku.res.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

福島 孝典 (FUKUSHIMA TAKANORI)
東京工業大学・資源化学研究所・教授
研究者番号：70281970

(2)研究分担者

庄子 良晃 (SHOJI YOSHIAKI)
東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号：40525573