

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：13904

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06285

研究課題名(和文)棒状分子を基盤とする硫黄の特性を利用したネマチック液晶材料の創製

研究課題名(英文) Development of nematic liquid crystalline materials based on sulfur-containing rod-like molecules

研究代表者

荒川 優樹 (Arakawa, Yuki)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30757365

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：分子構造の剛直性部位の末端に硫黄を導入した新しい棒状液晶分子の合成とその機能の解明を行った。以下に示す4つの分子設計戦略、「水素結合性部位の導入」、「側方位への置換基の導入」、「末端アルキル鎖の最適化」、「メソゲン内への回転部位の導入」に基づき、様々な分子骨格(コア)の末端にアルキルチオ基を有する化合物群を合成した。得られた化合物の多くは、光学材料用途に重要なネマチック相を示すことがわかった。さらには、汎用的な炭素および酸素誘導体と比較し、硫黄の引力相互作用により、隣接分子の接近や、配向度および複屈折の温度依存性が向上することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We designed and synthesized novel sulfur-containing rod-like liquid crystalline molecules, and investigated their phase transition behavior and mesogenic structures in detail. Many of the obtained compounds show fluid nematic phase which is important for optical materials. In addition, it was found that they exhibit the proximity of neighboring molecules, larger increasing degree of order parameter and birefringence with respect to temperature, compared with alkyl and alkoxy analogs. They are ascribed to the intermolecular attractive interaction derived from sulfur atoms of the neighboring molecules.

研究分野：液晶化学、光学材料

キーワード：液晶材料 高複屈折性材料 硫黄

1. 研究開始当初の背景

原子屈折および分極率の大きな硫黄をメソゲンの末端に有する液晶分子は、高屈折率材料、高複屈折性材料、高誘電率材料、さらには、有機半導体および光・運動エネルギー変換材料など多彩な光・電子材料への応用が期待されている(図1)。しかしながら、広い温度範囲で安定な液晶相、特に最も流動的なネマチック相を示す例はほとんど報告されていない。本研究は、メソゲン末端にアルキルチオ基を有する棒状分子において、安定なネマチック相を形成するための分子設計指針を確立し、多様な分子群を構築する。さらには、それらの液晶相構造解析および光学特性(特に複屈折)の解明による機能開拓を目的とする。

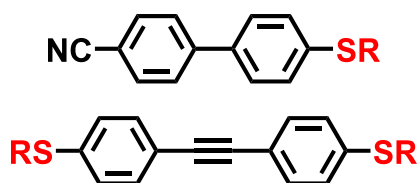


図1. 分子コア末端にアルキルチオ基 (SR) を有する棒状分子の例。

2. 研究の目的

上述したように、アルキルチオ基を導入した棒状液晶分子は多彩な光・電子材料への応用が期待される。本研究では広い温度範囲でエナンチオトロピックなネマチック相を示す含硫黄棒状液晶分子の設計指針を確立し、それらの相転移挙動、液晶相構造の解明および機能性(特に複屈折性)の評価を目的とした。

3. 研究の方法

異方性を保持しつつも結晶化を抑制するために、以下に示す4つの分子設計戦略:「水素結合性部位の導入」、「ラテラル位への置換基の導入」、「末端アルキル鎖の最適化」、「メソゲン内への回転部位の導入」に基き、様々な分子骨格(コア)の末端にアルキルチオ基を有する化合物群を合成した。得られた化合物の偏光顕微鏡(POM)観察、示差走査熱量測定(DSC)による相転移挙動の評価、液晶状態における温度可変広角X線回折(WAXD)測定により詳細な液晶相構造の解析を行った。さらには透過光スペクトル測定により、複屈折の温度依存性を測定した。

4. 研究成果

(1) 水素結合の利用: アルキルチオ基を有する安息香酸誘導体の合成と相転移挙動および液晶相構造の解明

4-メルカプト安息香酸とハロアルカンを用いた Williamson ether 合成により、末端炭素数 $m = 1-8$ のアルキルチオ安息香酸誘導体(BA-

Sm)を合成し、POM観察およびDSCにより相転移挙動の評価を行った。得られた相図の炭素数依存性(冷却過程)を図2に示す。

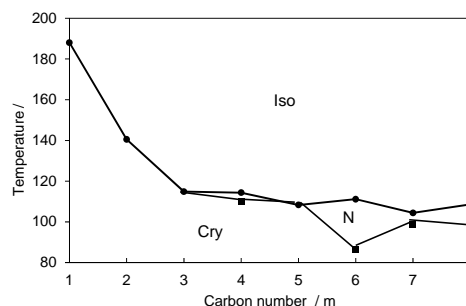


図2. アルキルチオ系安息香酸誘導体の相転移挙動。

これより、末端炭素数が奇数系と比較して、偶数系において液晶相が発現し、かつその温度範囲が広く、さらには、等方相・ネマチック相転移温度が向上すること、つまり相転移挙動における明確な偶奇効果が示された。これらは、偶数系において末端炭素が分子長軸方向に向き、奇数系ではそれらが分子長軸方向から逸脱することによる立体反発に起因すると考えられる。また、これらは全てアルコキシ基誘導体と比較して低い相転移温度を示すことが明らかとなった。一般に、分極率の大きな置換基の導入は分子間力を高めることから、相転移温度の向上に寄与するため、本研究で得られた結果は興味深い。これらは以下のように考察される。

まず、Hammett 定数から、アルキルチオ基の電子ドナー性はアルコキシ基と比較して極めて弱いため、芳香環上の π 電子密度が低いことが考えられる。実際に、得られた ^1H NMR のシフトからもその可能性が示唆された。このようにアルキルチオ誘導体は低い芳香環の電子密度により、分子間相互作用(π - π 相互作用および CH- π 相互作用)が低下し、アルコキシ基誘導体と比較して低い相転移温度を示す可能性が考えられる。

次に、置換基のベンド角からの考察を行った。末端炭素数が6のBA-S6とそのアルコキシ基誘導体であるBA-O6の単結晶X線構造解析により、アルコキシ基のC-O-C結合が約 120° であるのに対して、アルキルチオ基のC-S-C結合は約 105° と小さい、つまりベンドしていることがわかった。これらより、アルキルチオ基のアルキル鎖の回転によるコロンが拡張され、立体反発により相転移温度が低下する可能性も示唆される。

最後に、最も液晶相の温度範囲が広いBA-S6とBA-O6の磁場照射配向試料を用いて、ネマチック相の詳細な構造の解明を行った。得られた2次元回折パターンを図3に示す。

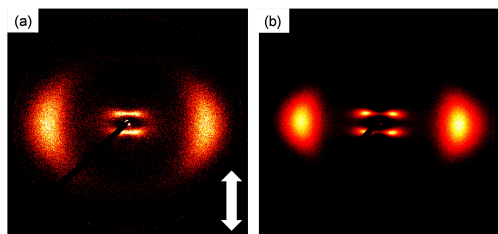


図 3. アルキルチオ基 (a) およびアルコキシ基 (b) 安息香酸誘導体の 2 次元 WAXD 回折パターン。

これらより、どちらも小角領域に見られる回折が子午線上でスプリットしていることから、ネマチック相の中に微小なスメクチック C 相型のクラスターを有する、サイボタクチックネマチック C 相を有することが明らかとなった。アルコキシ基誘導体は明確なスプリットを示す一方で、アルキルチオ基のスプリットは不明瞭である。それらの方位角スキャンにより見積もったスプリット角は、BA-O6 は約 50° であるのに対し、BA-S6 は約 40° と 10° の低下が見られた。また、広角領域のハローより見積もった隣接分子間距離が、同じ還元温度において BA-S6 は約 0.1 \AA 接近することが明らかとなった。さらには小角領域と広角領域の回折強度の比 ($I_{\text{sax}} / I_{\text{wax}}$) は BA-S6 の方が高くなることがわかった。

以上の結果は、流動的な液晶相においてアルキルチオ基の硫黄の引力相互作用が分子間に作用していることを示している。

(2) メソゲン内への回転部位の導入：汎用液晶材料であるビスフェニルベンゾエート系への展開

分子構造内の回転可能なエステル合により、分子間のパッキングを抑制し、アルキルチオ誘導体への液晶相の付与を目指した。ビスフェニルベンゾエート骨格は低分子から高分子まで、液晶材料における汎用分子骨格であることから、新規誘導体の開発は大きな価値がある (図 4)。

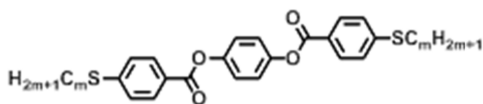


図 4. アルキルチオ系ビスフェニルベンゾエート誘導体の分子構造。

(1) で合成した、アルキルチオ系安息香酸誘導体とヒドロキノン、ジシクロヘキシルカルボジイミドと N,N -ジメチル-4-アミノピリジンを用いた縮合反応により、炭素数 $m = 1-8$ のビスフェニルベンゾエートを合成し、それらの相転移挙動の解明および複屈折の測定を行った。得られた相転移挙動 (冷却過程) を図 5 に示す。

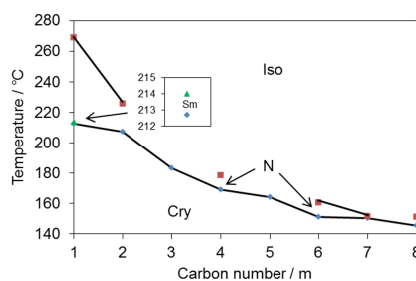


図 5. アルキルチオ系ビスフェニルベンゾエートの相転移挙動 (冷却過程)。

図 5 より、安息香酸誘導体と同様に、液晶相の発現と温度領域、等方相 - ネマチック相転移温度に顕著な偶奇効果が見られた。一方で、炭素数が最も短い 1 および 2 の誘導体が最も広い液晶相を示し、末端炭素数が 3 以上ではその液晶相温度範囲は極めて狭いことがわかる。これらの結果は、メソゲンであるビスフェニルベンゾエートのエステル回転によるコンフォメーションに起因すると考えられる。エステル結合の回転により、分子構造は長軸方向から逸脱し、さらにその大きさは長鎖誘導体ほど大きくなるはずである。その結果、立体的な反発により液晶相の安定性が阻害されていると考えられる。一方で、WAXD 測定では、安息香酸誘導体と同様にアルコキシ基誘導体と比較して、隣接分子間距離およびチルト角の減少、配向度の向上が見られた。

最後に炭素数 6 の誘導体とそのアルコキシ誘導体を用いた複屈折温度依存性の比較を行った (図 6)。これより、アルキルチオ誘導体はアルコキシ誘導体と比較して、温度に対する複屈折の上昇度が大きいために、液晶領域低温側において、複屈折が高くなることがわかった。これらは WAXD 測定より得られた結果と併せ、複屈折の温度依存性に硫黄の分子間引力相互作用が大きく影響していることを示唆している。

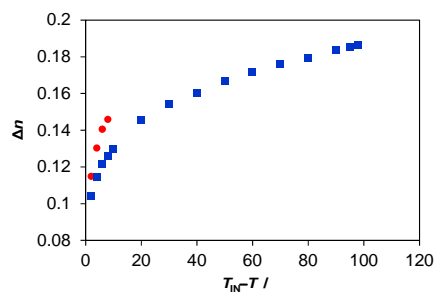


図 6. アルキルチオ基 (○)、アルコキシ基 (□) 誘導体の複屈折温度依存性。

(3) アルキル基の最適化：室温で液晶性を示す高複屈折液晶材料の開発

我々は以前に、ジフェニルアセチレン (ト

ラン)系液晶分子において、両パラ位にそれぞれヘキシルチオ基とヘキシル基を導入した化合物が、降温過程において 30 - 43 の温度範囲にて Sm 相を示すことを報告している。本研究では、アルキル鎖が液晶相に及ぼす影響を明らかにし、室温にて Sm 相から N 相を形成するための分子設計指針の確立を目的とした。図 7 に示す 3 つのグループ:(1) アルキルチオ基の炭素数を 6 に固定し、アルキル基の炭素数を変えた誘導体(6S-DPA-m)、(2) アルキルチオ基の炭素数を変え、ヘキシル基に固定した誘導体(nS-DPA-C6)、(3) アルキルチオ基の炭素数を 1 に固定し、アルキル基の炭素数を変えた誘導体(1S-DPA-m)を合成し、それらの相転移挙動および複屈折の評価を行った。

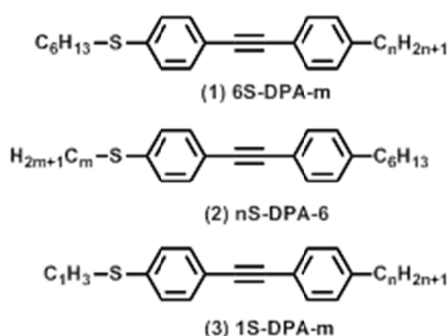


図 7. アルキルチオ基とアルキル基を導入した非対称系ジフェニルアセチレン誘導体の分子構造。

図 8 に、アルキルチオ基とアルキル基の炭素数をそれぞれ縦軸および横軸とした相転移挙動を示す。化合物群 (1) 6S-DPA-m が示す相転移挙動より、パラ位をヘキシルチオ基に固定した場合、反対側のアルキル基がヘキシル基以上の長鎖アルキル誘導体において高次の Sm 相を形成することが明らかとなった。これは、長鎖アルキル基により結晶状態のパッキングが阻害され、異方性を維持したまま分子の回転運動が可能となり、液晶相が発現したものと考えられる。次に、化合物群 (2) nS-DPA-6 は、n = 5 を除くすべての誘導体が液晶相を示した。特に n = 1, 2 の誘導体はそれぞれ 37.8-31.3、30.6-16.7 の温度範囲にて、目的の N 相を示すことがわかった。また、n=2-4, 6 の誘導体も室温付近にて Sm 相を示した。化合物群 (3) S-DPA-m では、アルキル基の炭素数が 5 以上の誘導体において、室温付近で N 相を示す傾向が見られた。

以上の結果より、アルキルチオ系ジフェニルアセチレン誘導体の液晶相の形成において、アルキルチオ基とは反対側のベンゼン環のパラ位への長鎖アルキル基の導入が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。長鎖アルキル基を導入した上で、アルキルチオ基の炭素数を変えることにより、N 相

から Sm 相まで作り分けることが可能となる。

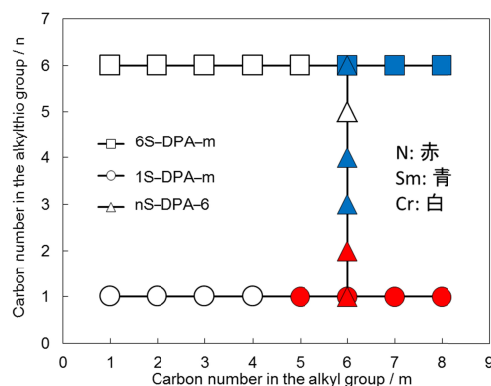


図 8. アルキルチオ基とアルキル基を導入した非対称系ジフェニルアセチレン誘導体の相転移挙動。

また、Sm 相の構造同定のため、6S-DPA-6 の液晶相における広角 X 線回折測定を行った。その結果、小角領域の一次の回折ピークから見積もったスペーシング長が、分子長よりも大きな値となったことから、これらは高次の Sm 相において、隣接分子の重心がずれた反平行的なパッキングを有している可能性が示唆された。

最後に室温にて N 相を示した 6S-DPA-1 とそのアルコキシ誘導体である 6O-DPA-1 を用いた複屈折の測定を行った。その結果、34、550 nm において、1S-DPA-6 は $\Delta n = 0.20$ 、1O-DPA-6 は $\Delta n = 0.19$ となり、アルキルチオ誘導体の方がアルコキシ誘導体よりも大きな Δn を示すことがわかった。

(4) 側方位への置換基の導入：高複屈折液晶材料への展開

三つのベンゼン環のパラ位を二つの三重結合で直線的に連結させた、ビストラン骨格の中心のベンゼン環(側方位)にフッ素を導入した化合物群を合成した(図 9)。無置換のアルキルチオ基誘導体は液晶性を示さない一方で、フッ素導入後に 112 ~ 144 の温度範囲にて N 相を示すことが明らかとなった。

次に複屈折の温度依存性を測定した。アルキル基およびアルコキシ基誘導体と比較し、複屈折が向上し、その温度に対する上昇度も(2)のビスフェニルベンゾエート誘導体同様に大きくなることがわかった。

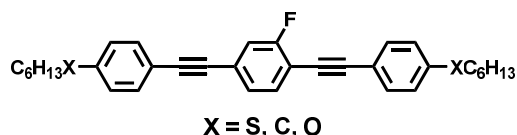


図 9. 中心のベンゼン環にフッ素を導入したビストラン系誘導体の分子構造。

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3件)

1. Y. Arakawa, Y. Sasaki, K. Igawa, H. Tsuji, Hydrogen bonding liquid crystalline benzoic acids with alkylthio groups: phase transition behavior and insights into cybotactic nematic phase. *New J. Chem.*, 2017, Accepted, DOI: 10.1039/C7NJ00282C. (査読有)
2. Y. Arakawa, H. Tsuji. Phase transitions and birefringence of bistolane-based nematic molecules with an alkyl, alkoxy and alkylthio group. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2017, Vol. 647, pp. 422–429. DOI: 10.1080/15421406.2017.1289662 (査読有)
3. Y. Arakawa, H. Tsuji. The effect of fluorine substitutions on the refractive index properties for π -conjugated calamitic nematic materials. *Phase Transit.*, 2017, Vol. 90 pp. 549–556, DOI: 10.1080/01411594.2016.1233555.(査読有)

〔学会発表〕(計8件)

1. Y. Arakawa, H. Kuwahara, K. Sakajiri, S. Kang, M. Tokita and G. Konishi, High birefringence polymer films from the photo-cross linking polymerization of bistolane-based methacrylate monomers, 2nd International Conference on Photoalignment and Photopatterning in Soft Materials.
2. 荒川優樹、佐々木幸登、井川和宣、辻秀人、「アルキルチオ基を有する新規液晶性安息香酸誘導体の合成と相転移挙動」、2016年日本液晶学会討論会
3. 佐々木幸登、荒川優樹、辻秀人、「アルキルチオ基を有する新規ビスフェニルベンゾエート系液晶分子の合成、相転移挙動および光学特性」、2016年日本液晶学会討論会
4. Y. Arakawa, S. Kang, H. Tsuji, J. Watanabe, G. Konishi, Design of novel bistolane-based liquid crystalline molecules with an alkylthio group for high-birefringence materials, Congerence on Liquid Crystals 2016.
5. Y. Arakawa, S. Kang, H. Tsuji, J. Watanabe, G. Konishi, Development of novel bistolane-based liquid crystalline molecules with extremely high birefringence, 26th

International Liquid Crystal Conference.

6. 荒川優樹、辻秀人、大きな π 共役系構造を側鎖に有する高分子液晶の合成とその配向特性、第65回高分子学会年次大会
7. 佐々木幸登、荒川優樹、辻秀人、アルキルチオ基を有する新規ビスフェニルベンゾエート系液晶分子の合成と物性評価、第65回高分子学会年次大会
8. 荒川優樹、辻秀人、「高複屈折性材料を指向したアルキルチオ基を有する共役系棒状液晶分子の創製と光学的特性」、2015年日本液晶学会討論会、虹彩賞(ホスター発表賞)を受賞

6. 研究組織

(1)研究代表者

荒川優樹 (Arakawa, Yuki)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30757365