

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05488

研究課題名(和文)カラミチック液晶とディスコチック液晶間を熱及び光照射で相転移するシステムの構築

研究課題名(英文) Construction of heat and photo-responsive mesogenic systems between calamitic and discotic liquid crystals

研究代表者

内田 欣吾 (UCHIDA, Kingo)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：70213436

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：トリフェニレンコアに6本のアゾベンゼンメソゲンエステルまたはエーテル結合で連結した液晶分子を合成した。エステル誘導体においては、アゾベンゼン末端のアルキル鎖の炭素数12以上の分子はロッド状の形を、11以下の分子は短冊状の形をしていると考えられた。エーテル誘導体については、単純な棒や円盤状でなく、アスペクト比の異なる2つの茶筒状分子間を相転移するが、生成する液晶相は高次の複雑な液晶相を示した。ここでも、アルキル鎖の長さにより明確な差異があり、液晶相から等方性液体相への転移エンタルピーを比較すると炭素数12以上と11以下で約2倍の差があった。今後、SPring-8を利用して液晶構造解析を進める。

研究成果の概要(英文)：Liquid crystalline (LC) molecules in which six azobenzene mesogens were connected to a triphenylene core by ester or ether linkages were synthesized. For the ester derivatives, it was considered that the molecules having the alkyl chains with 12 carbon atoms or more at the azobenzene terminus had rod-shaped conformations, while molecules having the alkyl chains with 11 carbon atoms or less had strip shaped ones. As for the ether derivatives, the phase transitions occurred between two tubular conformations having different aspect ratios instead of a simple rod or disk conformations. The LC phases showed higher ordered and complicated LC phases. Again, there was a clear difference in phase transition depending on the length of the alkyl chain; the transition enthalpy from the LC phase to the isotropic liquid phase for the molecule having the alkyl chains with 12 carbon atoms or more was twice as large as that for the molecule having alkyl chains with 11 carbon atoms or less.

研究分野：有機合成化学

キーワード：液晶相転移 棒状分子 円盤状分子 カラミチック液晶 ディスコチック液晶 トリフェニレンコア
アゾベンゼンメソゲン 光誘起相転移

1. 研究開始当初の背景

液晶は、棒状分子が構成するカラミチック液晶と円盤状分子が構成するディスコチック液晶の2つのカテゴリーに大別される。カラミチック液晶の代表例であるスメクチックA (SmA) 液晶では分子が層状に配向するが、円盤状分子では分子積層配向によってカラムナー(Col)相を形成する。これまでは分子の形が棒状-円盤状の可逆的変化に対応してカラミチック液晶とディスコチック液晶の2つ液晶相間で相転移が見られる液晶は知られていなかった。一方、液晶の光誘起相転移の研究では、報告されたほとんどが液晶相から等方性液体への秩序の不安定化に伴う低秩序化相転移であり、異なる配向様式を持つ液晶相間の転移を光制御する例は無かった。

2. 研究の目的

液晶は、棒状分子からなるカラミチック液晶と、円盤状分子からなるディスコチック液晶に分類される。我々が見出した世界で最初の液晶系は分子の異方的形状が相転移と共に変化し、棒状分子の示すスメクチック相と円盤状分子の示すカラムナー相を熱及び光誘起の両相転移として実現するものであった(図1)。

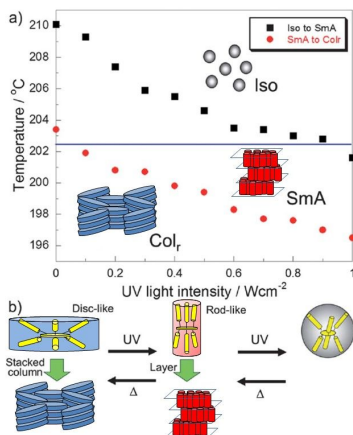


図1 本研究の元になった1-C14-3の液晶挙動

このような新たな液晶系は分子の異方的形状に基づく異方的物性とその配向秩序の異方性に伴う物性の増幅、振動及び抑制という観点から従来の液晶系とは異なる機能を発現する可能性をもつ。本研究では、機能性を創出する系として、化学構造の変化による相転移温度の低減、相転移の多様性の追求及び機能物性としての屈折率や光吸収、発光の異方的増幅等の機能創出に繋がる物性の研究を行い、分子集合体化学としてダイナミックな分子集合系の新たな領域を開拓することを目的とした。

3. 研究の方法

ロッド形状のアゾベンゼン部位を円盤状のトリフェニレンコア周辺部位の6か所に、それぞれエステル結合とエーテル結合で連結し、アゾベンゼン部位のアルキル側鎖の炭

素数を8から16まで変えた誘導体を合成し、それらの液晶相は配向基盤を用いて液晶挙動を観察した。化合物番号は、エステル誘導体を1、エーテル誘導体を2と表記し、側鎖の直鎖炭素鎖の長さ C_n と連結部のアルキレン鎖長を付加して1-C n -3のように表記した。

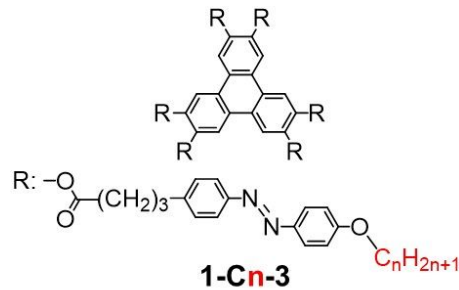


図2 合成したエステル誘導体の分子構造

同様に、エーテル誘導体は、2-C n -3のように表記した。これらの化合物の液晶相は、それぞれ複数の高次構造を示すため、通常のXRD解析装置では構造を決めることができず、SPring-8のビームラインBL40B2の放射光を利用し解析した。ポリイミドおよびシランカップリング配向膜を用いて液晶を水平および垂直配向に固定するとともに、各液晶ドメインを $200 \times 300 \mu\text{m}$ の放射光の集光スポットより大きくし、各液晶ドメインのXRD測定により液晶相の決定をおこなった。

4. 研究成果

末端アルキル鎖長の異なるエステル及びエーテル誘導体をそれぞれ7-8種類合成し、それらの液晶挙動を観察した。各誘導体は2-4個の異なる液晶相を示した。エステル誘導体の液晶相をまとめて図3に示した。

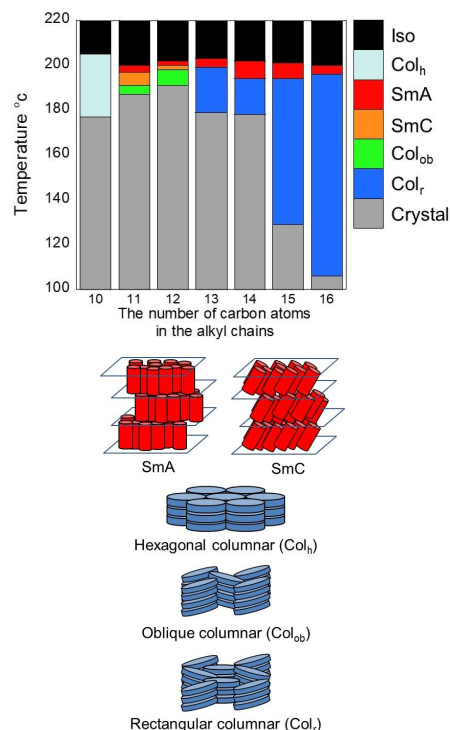


図3 エステル誘導体1-C n -3の示す液晶相

興味深いことに、末端アルキル鎖長が 12 以下の液晶では、SmC 相が観察され、13 以上では Co1r 相が確認された。この理由について、配向膜を用いて液晶相を観察した結果、アルキル鎖長 12 を境に棒状の分子形態が劇的に変化していることを見出した。

これら各々の誘導体において紫外光照射により液晶相の転移温度の低下が確認された。光強度と低下した温度幅の相関は、どの誘導体も直線的だが、誘導体によって傾きにばらつきがみられた。

液晶相の構造決定に XRD 測定は不可欠で、当初、市販の XRD 装置により液晶相の同定を行っていたが、狭い温度範囲でしか液晶を示さない液晶相が連続して続くため、SPring-8 に申請して、放射光を用いて液晶の構造決定を行ってきた。放射光を用いた測定に際して SPring-8 の測定室内に組んだ装置を用いた液晶の温度コントロールと液晶を挟むガラス板の作成には困難な問題が山積し、多大な時間を要した。試行錯誤の結果、配向膜を工夫し、液晶ドメインを放射光の照射スポット (200×300 ミクロン) より大きくして、各液晶の単一ドメインの XRD を測定することが最近可能になり (図 4)、エステル誘導体に関しては、ほぼ同定を完了した。エーテル誘導体は当初考えていた、棒と円盤の分子形の間での相転移モデルではなく、アスペクト比の異なる 2 つの円柱形態のコンフォメーションの違いのためと考えるに至った。

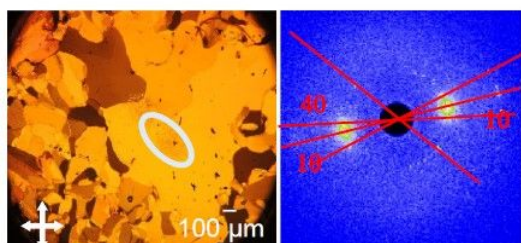


図 4 放射光の照射スポット (左図白楕円: 200×300 ミクロン) より大きな液晶ドメインを作成し、得られた回折リング (2-C12-3 の測定例)

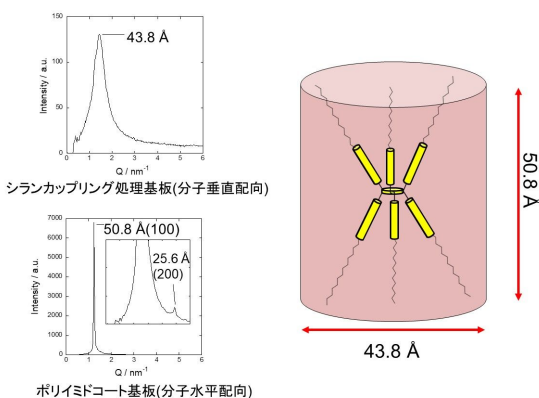


図 5 エーテル誘導体 2-C12-3 の SmA 相の XRD 解析から求めた分子のコンフォメーション

例えば、図 5 に示した SPring-8 におけるエーテル誘導体 2-C12-3 の SmA 相の XRD 測定結果のように、分子形状は棒状とはいえ、縦と横の長さの比は、5:4 程度である。

このような、俵のような形状のため高次の液晶相が発現したものと思われる。現在までの解析結果を図 6 にまとめた。M2-M5 は、まだ構造を決定できていない液晶相である。しかしながら、エーテル誘導体でも末端アルキル鎖長による液晶相の違いが確認された。アルキル鎖長が 12 以上の誘導体では、スメクチック相が観察されるのに対して、11 未満の誘導体では観察されなかった。液晶相から等方性液体相への転移エンタルピーは、末端アルキル鎖長が 11 未満の誘導体では 22 kJ/mol であるのに対し、12 以上では 13 kJ/mol と小さな値となった。このような結果に基づいて SPring-8 での測定を継続し、これら誘導体の液晶挙動を解明したい。

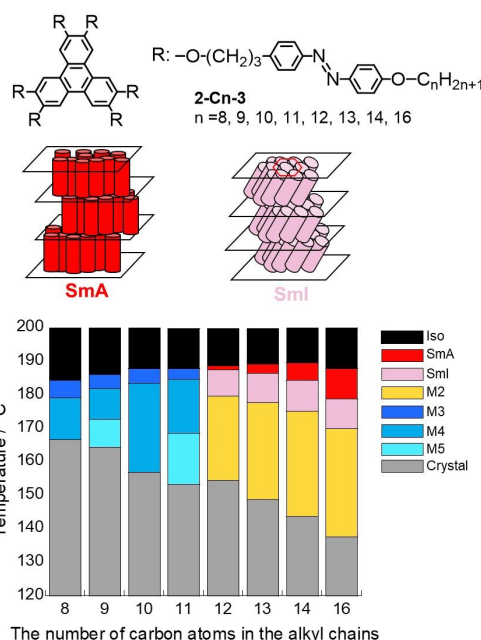


図 6 エーテル誘導体 2-Cn-3 の示す液晶相

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 11 件)

「Rod-disc shape compatible liquid crystals of a triphenylene with six alkoxyazobenzenes: phase transition behavior in polymer matrices」(Osaka Kyoiku Univ.; TUPLS; RIKEN; Ryukoku Univ.) Yo Shimizu, Hiroki Matsumoto, Naoki Kawahara, Kengo Hyodo, Tsuyoshi Kawai, Kingo Uchida (2M09) 第 67 回高分子年次大会, 2018 年 5 月 24 日(木) 会期 2018 年 5 月 23 日(火)~25 日(金) 於 名古屋国際会議場

「ロッド - ディスク 互換 双液晶性化合物: エステル基により結合されたトリフェニレン - アゾベンゼン系の液晶相転移

と分子コンフォメーション」(龍大理工・JASRI・奈良先端大物質)美濃部 亮太・松本 宏紀・川原 直樹・田中 大介・太田 昇・関口 博史・兵藤 憲吾・内田 欣吾・清水 洋 (1F2-44) 日本化学会 第 98 春季年会 2018 年 3 月 20 日(火) 会期 2018 年 3 月 20 日(火)~23 日(金) 於 日本大学理工学部 船橋キャンパス

「エーテル架橋部をもつアゾベンゼン - トリフェニレン液晶における架橋メチレン鎖長の液晶性への効果」(龍大理工・JASRI・奈良先端大物質)川原 直樹・松本 宏紀・美濃部 亮太・西村 裕行・太田 昇・関口 博史・兵藤 憲吾・清水 洋・内田 欣吾 (1F2-46) 日本化学会 第 98 春季年会 2018 年 3 月 20 日(火) 会期 2018 年 3 月 20 日(火)~23 日(金) 於 日本大学理工学部 船橋キャンパス

「アゾベンゼンメソゲンをエーテル結合でトリフェニレンに結合した誘導体が示す光誘起相転移」(龍谷大理工 1・奈良先端大物質 2) (1P40)松本 宏紀・川原 直樹・清水 洋・内田 欣吾, 2017 年 光化学討論会, 2017 年 9 月 4 日(月)~6 日(水)東北大学青葉山キャンパス

「Liquid crystals with rod-disk compatibility: Influence of the methylene spacer length on the LC phase for linked with ether groups azobenzene-triphenylene derivative.」(Grad. Sch. Sci. Tech., Ryukoku Univ.) ○Hiroki Matsumoto, Hiroyuki Nishimura; Ryota Minobe, Kengo Hyodo, Kingo Uchida, Yo Shimizu (1PB-174) 日本化学会 第 97 春季年会 2017 年 3 月 16 日(木) 会期 2017 年 3 月 16 日(木)~19 日(日) 於 慶応義塾大学 日吉キャンパス

「トリフェニレン - アゾベンゼンメソゲン誘導体におけるアルキレン鎖長が及ぼす液晶生への影響」(龍谷大学・産総研関西センター) 西村裕行・松本宏紀・美濃部亮太・兵藤憲吾・清水 洋・内田欣吾 (P-14) 第 25 回有機結晶シンポジウム 2016 年 9 月 18 日(日) 会期 9 月 18-19 日 於 京都大学 吉田南キャンパス 大学院人間・環境学研究科 地下大講義室

「Rod-Disk 互換液晶: エーテル基で結合したアゾベンゼン-トリフェニレン誘導体におけるメチレンスペーサ長の液晶相への影響」(龍谷大学・産総研関西センター) 松本宏紀・美濃部亮太・西村裕行・兵藤憲吾・内田欣吾・清水 洋 (PB13) 2016 年日本液晶学会討論会、発表 2016 年 9 月 5 日, 会期 2016 年 9 月 5 日-7 日, 於 大阪工業大学 大宮キャンパス (大阪市旭区大宮 5 丁目)

「Comparison of photoinduced phase transitions of simple azobenzene derivatives to those of triphenylene-azobenzene derivatives」(Poster), Ryota Minobe, Daisuke Tanaka, Yo Shimizu, Kingo Uchida,

(Publication Number (MTLS): 2738) 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Pacificchem 2015, (19th December) December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii

「アゾベンゼン - トリフェニレン液晶誘導体の光誘起相転移における結合基の影響」(龍谷大院理工・産総研関西センター・龍谷大理工)美濃部亮太・近森和樹・田中大介・石黒久登・清水 洋・内田欣吾 (1P076) 2015 年光化学討論会 2015 年 9 月 9 日(水) 会期 9 月 9 日-9 月 11 日 於 大阪市立大学杉本キャンパス

「アルコキシアゾベンゼン 6 置換トリフェニレン誘導体の液晶性に及ぼす結合基の効果」(龍谷大院理工・産総研関西センター・龍谷大理工)美濃部亮太・近森和樹・田中大介・石黒久登・清水 洋・内田 欣吾 (PB30)2015 年日本液晶学会討論会 2015 年 9 月 7 日(月) 会期 9 月 7 日-9 月 9 日 於 東京工業大学 すすかけ台キャンパス

「Effect of the Linkage Groups in Azobenzene-triphenylene Liquid Crystals on the Thermal and Photoinduced Phase Transitions」Ryota Minobe, Daisuke Tanaka, Hisato Ishiguro, Yo Shimizu, Kingo Uchida (PS-39), The Seventh East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), (2nd, September) September 2nd -5th, 2015, Sakai, Japan

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.ryukoku.ac.jp/uchida/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 欣吾 (UCHIDA, Kingo)
龍谷大学・理工学部・教授
研究者番号: 7 0 2 1 3 4 3 6

(2) 研究分担者

清水 洋 (SHIMIZU, Yo)
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・特任教授
研究者番号: 4 0 3 5 7 2 2 3