

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05363

研究課題名(和文) サブ分子スケールでの新たな分類体系に基づく層状液晶相の分子充填様式と物性の相関

研究課題名(英文) Correlation between molecular packing modes and physical properties in smectic liquid crystal phases on the basis of a new structural classification

研究代表者

山村 泰久 (Yamamura, Yasuhisa)

筑波大学・数理解物質系・准教授

研究者番号：80303337

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：分子の集合体では、「分子がどのように充填しているか」は、その物性の理解に必要不可欠である。層状液晶において、液晶分子の柔軟なアルキル鎖に関する二通りの分子充填様式があることを我々は見出した。この知見に基づき、本研究では、異なる分子充填様式を有する液晶物質の探索・合成し、その凝集構造と物性を調べた。その結果、層状構造をもつ液晶相を示す様々な液晶物質について、構造、アルキル鎖の充填様式、物理的性質、相の安定性、相転移現象の関係を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層状構造を有する液晶相は、液晶物質の新しい応用を目指した研究が精力的に行われている。しかし、液晶相には流動性があるため、層状液晶相の層を構成する分子がどのように充填しているかについては解明されておらず、新たな機能性を持つ液晶分子の分子設計を行う上でもこの分子の充填様式の解明は課題であった。また、凝集構造と密接に関係する物性への影響の解明も課題であった。数種の液晶物質に対してこれらを研究した本研究の成果は、層状液晶の学理構築の礎に寄与するだけでなく、層状液晶相の応用にも資するものである。

研究成果の概要(英文)：To investigate physical properties of molecular assemblies needs understanding of a packing mode of molecules in them. Previously, we have clarified two packing modes of flexible alkyl-chain of molecule in layered liquid crystal phases. On the basis of the packing modes, we searched and synthesized liquid crystal molecules with the two packing modes and investigated their structural and physical properties in this study. As a result, we have clarified the relation among the structures, packing modes of alkyl-chain, physical properties, phase stabilization, and phase transition in a variety of liquid crystals with layered structure.

研究分野：物性物理化学

キーワード：液晶 層状構造 層状液晶相 スメクチック相 アルキル鎖 分子充填 キュービック液晶相

### 1. 研究開始当初の背景

分子が構成単位である分子集合体の研究には、分子の個性だけでなく、分子が充填して構成される凝集構造とその物性の相関を明らかにすることが必要不可欠である。これは構造解析の容易な結晶相だけでなく、分子が移動することのできる液晶相でも同様である。

多様な凝集構造をもつ液晶相の中でも、周期性を持つ層状液晶相（スメクチック液晶相）は最も基本的な構造をもつことから、乱れた分子集合体の最も単純なモデル系として位置づけられる。この層状液晶相については、従来、分子を剛体で表した模式図が液晶の教科書に必ず描かれ、それに基づいた物性評価や理論の構築が行われてきた。しかし、この模式図では、現実の液晶分子が剛直なコア部と柔軟なアルキル鎖から構成されていることを無視しており、層状液晶の物性や機能性を議論するに足るだけの現実の液晶分子の詰まり方を説明することはできなかつた。

この層状液晶における分子の充填について、部分的ではあるが、明らかにすることに我々は成功した[①-③]。これは、直交系スメクチック液晶相（SmA, SmB, SmE）を発現する多数の種類液晶分子同族体の層間隔の鎖長依存性の解析を行い、アルキル鎖部分の充填様式を検討することによって初めて示された。層間隔の鎖長に対する線形関係の勾配の違いから、アルキル鎖部分の形状が異なる二通りの分子充填様式（*rod-form* と *bent-form*, 図1）が存在することを発見した。この発見は剛体モデルで示された層状液晶相に関する常識を覆すものであり、従来の相の対称性に基づいた層構造の分類とは別に、二通りの分子充填様式という新たな枠組みが相の分類に必要とすることが示された。この新たな分子充填も含めた凝縮構造は、層状構造を持つ液晶の物性に影響すると考えられる。しかし、従来の枠組みでは分子の充填様式の違いを問題にしていなかったため、それに起因する違いがそれらの物性に現れるとは認識されていなかった。このような状況が、本研究の研究開始前の状況であった。

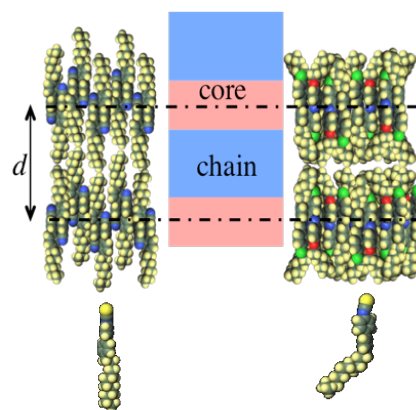


図1 直交層状液晶相における分子充填様式 (*rod-form* (左), *bent-form* (右))。

### 2. 研究の目的

1で記したとおり、層状液晶相の凝集構造は、アルキル鎖部分の形状が異なる二通りの分子充填様式を考慮した新しい枠組みで見直されなければならない。これに伴い、これまで築かれた層状液晶相の物性科学に関しても、この新しい枠組みを基盤とした視点から再検証する必要がある。本研究では、層状構造を有する液晶相において、アルキル鎖に関する二通りの充填様式の違いに起因する物性の差異を見出し、新しい枠組みを基盤とする層状液晶相の分子充填様式とマクロ物性の相関を確立することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、主に（1）研究対象系の探索と、（2）物性測定を行った。

#### （1）研究対象系の探索

本研究では、二通りの分子充填様式の違いに着目した研究を行う上で、それに適した研究対象である液晶物質の探索を行った。また、アルキル鎖の充填状態が鎖長によって異なる可能性が高い同族体の効率の高い合成法の確立とその合成を行った。

研究対象とする液晶物質の探索は、データベースや文献を元に候補となる液晶物質の同族体を調べ、その同族体の物性測定を行うことにより行った。また、二種類の液晶物質からなる二成分系を調べ、組成および温度をパラメータとして、アルキル鎖に関する分子の充填様式が変化する層状構造を有する液晶物質系の探索を行った。

アルキル鎖長に依存してアルキル鎖領域の分子充填様式が現れる液晶物質の同族体として、*n*OCT 同族体取り上げ、この化合物群の効率の良い合成法の確立と、合成を行った。また、層状構造を有するキュービック液晶相で鎖長依存性に伴い凝集構造が変化するキュービック相についてもアルキル鎖領域の充填様式との関連を検討した。

#### （2）物性測定

二成分系における液晶相の同定は偏光顕微鏡観察を用いた。液晶相の凝集構造については、小角X線回折測定および広角X線回折測定を行った。回折パターンを解析し、層間隔の温度依存性および鎖長依存性、強度解析、MEM解析等を行い、液晶相の凝集構造と分子の充填様式の解析を

行った。示差走査熱測定 (DSC) や断熱型熱量計等を用いた熱測定を行い、相の安定性、相挙動、相転移現象を調べた。また、インピーダンス測定等の物性測定も行った。

#### 4. 研究成果

層状構造を有する液晶物質の探索により、本研究に適した液晶物質同族体の候補を数種類見出すことができた。これらは、層状構造を持つ SmA 相, SmB 相, SmC 相, SmF 相等の多様なスメクチック液晶相を発現する。それらのスメクチック液晶相の層状構造の層間隔の解析に必要なアルキル鎖長依存性を有することから、凝集構造の解明を可能とする。さらにネマチック液晶相を含む液晶相間の相転移を示すことから、凝集構造と相転移現象の相関を系統的に調べることに適した液晶物質同族体群といえる。しかし、研究期間が短いため、アルキル鎖長が異なる同族体のすべてを十分な量入手することはできなかった。これは今後の課題である。この液晶物質群の一つであり、特異的なアルキル鎖長依存性を示す *n*OCT については、効率的な合成経路の確立と多量合成を行った。これらについては、X 線回折測定および DSC 測定等を行い、スメクチック液晶相の凝集状態の明らかにし、液晶間の相転移現象、新たな液晶相の発見などの成果が得られた。また、*n*CB, *n*OCB, PHOAB と呼ばれる液晶物質群について、その凝集構造と分子充填様式、および熱的な物性測定を行った。その結果、それらの化合物群の示すスメクチック A 相における二種類の分子充填様式と、そのスメクチック A 相が示す相転移現象の性質との間に密接な相関があることが明らかとなった。これは、従来のスメクチック A 相の相転移現象の理論でも指摘されていない成果であった。この成果を踏まえ、分子充填構造と相転移現象の相関について理論的な解釈を行った。

スメクチック液晶相に限らず、層状構造を有する液晶相として、*Ia3d* の空間対称性を持つキュービック液晶相についての分子充填様式と物性についても検討を行った[④]。BABH(*n*) は、アルキル鎖長により 2 種類の *Ia3d* キュービック液晶相を示す。この系は長年にわたって研究されてきたが、分子がどのように充填しているかは未解決であり、なぜアルキル鎖長が短い領域と長い領域で二つの *Ia3d* キュービック液晶相を示すのかは解明されていなかった。この BABH(*n*) の *Ia3d* キュービック液晶相の小角 X 線回折測定で得られた回折パターンを MEM 解析することにより電子密度分布を決定し、体対角線の長さのアルキル鎖長依存性と勘案して分子の充填の仕方を検討した。図 2 に示すように短鎖長側と長鎖長側で異なる二通りの分子の充填の仕方が明らかとなった。さらにこの結果は、キュービック液晶相の安定性の解明につながった。図 2 の二通りの分子充填様式において、キュービック構造の分子コア領域 (電子密度が高い領域) とアルキル鎖領域 (電子密度が低い領域) の体積から分子コア領域の体積分率を求めることが出来る。低鎖長領域と高鎖長領域の体積分率が、分子の充填の仕方が変わるためにほぼ同程度の値になる (図 3)。しかも、この体積分率が、高分子のジブロックコポリマーで理論的に示されるキュービック相の安定存在領域 (図 3 の影の領域) と一致した。したがって、アルキル鎖長の伸長に伴って分子の充填様式が変わることにより、安定なキュービック液晶相が長鎖長領域で発現するといえる。こうして、層状構造における分子の充填様式を考慮することにより、BABH(*n*) が二つのアルキル鎖領域で二種類の *Ia3d* キュービック液晶相を発現するメカニズムが明らかとなった。

本研究により、層状構造を有する液晶相における分子の充填様式が、液晶相の凝集構造、相の安定性、相転移現象と密接な関係があることが示された。本研究により、層状構造を有する

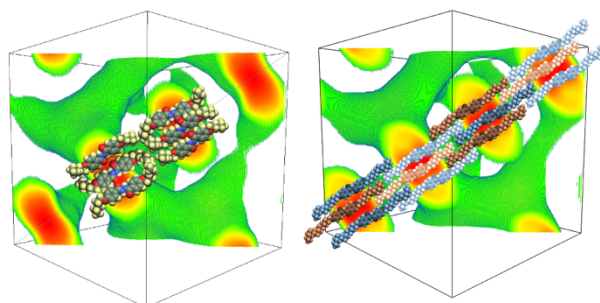


図 2 BABH(*n*) の *Ia3d* キュービック液晶相の電子密度分布と分子充填様式。低鎖長側 (左) と高鎖長側 (右)。

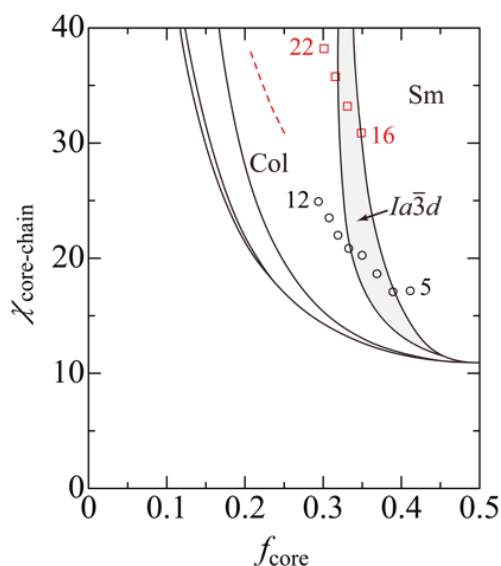


図 3 BABH(*n*) の *Ia3d* キュービック液晶相におけるコア領域の体積分率  $f_{\text{core}}$  に対するコア-アルキル鎖領域間の  $\chi$  パラメータ。影の領域は *Ia3d* 相の安定領域。

液晶相における新たな知見が得られたといえる。今後は、本研究を足掛かりにして、さらに広範囲の層状構造を有する液晶相に研究対象を展開することが必要である。

<引用文献>

- ① Y. Yamamura, R. Tsuchiya, S. Fujimura, M. Hishida, and K. Saito, “Odd–Even Effect on Nematic SmA<sub>d</sub> Phase Boundary and SmA<sub>d</sub> Structure in Homologous Binary Systems of Cyanobiphenyl Mesogens: 4-Alkyl-4'-cyanobiphenyl (*n*CB) and 4-Alkoxy-4'-cyanobiphenyl (*n*OCB)”, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 1438–1447 (2017).
- ② Y. Yamamura, T. Murakoshi, S. Iwagaki, N. Osiecka, H. Saitoh, M. Hishida, Z. Galewski, M. Massalska-Arodz, and K. Saito, “Structure and Molecular Packing in Smectic B<sub>cr</sub> and A<sub>d</sub> Phases of Schiff Base Liquid Crystal Compounds through the Analyses of Layer Spacing, Entropy and Crystal Structure”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 19434-19441 (2017).
- ③ Y. Yamamura, T. Murakoshi, M. Hishida, and K. Saito, “Examination of Molecular Packing Modes in Orthogonal Smectic Liquid Crystal Phases: A Guide for Molecular Design of Functional Smectic Phases”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 25518-25526 (2017).
- ④ Y. Yamamura, Y. Nakazawa, S. Kutsumizu and K. Saito, “Molecular Packing in Two Bicontinuous *Ia3d* Gyroid Phases of Calamitic Cubic Mesogens BABH(*n*): Roles in Structural Stability and Reentrant Behavior”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 23705-23712 (2019).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawafuchi Akane, Kutsumizu Shoichi, Kawase Yuki, Tokiwa Issei, Udagawa Taro, Miwa Yohei	4. 巻 22
2. 論文標題 Molecular design of anti-spindle-like molecules by use of siloxanyl terminals for a thermotropic bicontinuous cubic phase	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 10132 ~ 10141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP06831G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamura Yasuhisa, Nakazawa Yuri, Kutsumizu Shoichi, Saito Kazuya	4. 巻 21
2. 論文標題 Molecular packing in two bicontinuous Ia3d gyroid phases of calamitic cubic mesogens BABH(n): roles in structural stability and reentrant behavior	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 23705 ~ 23712
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp04424h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kutsumizu Shoichi, Kawafuchi Akane, Yamamura Yasuhisa, Udagawa Taro, Otaki Takashi, Masuda Masaki, Miwa Yohei, Saito Kazuya	4. 巻 27
2. 論文標題 Stabilization of Bicontinuous Cubic Phase and Its Two Sided Nature Produced by Use of Siloxane Tails and Introduction of Molecular Nonsymmetry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 10293 ~ 10302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202101233	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Rozwadowski Tomasz, Yamamura Yasuhisa, Saito Kazuya	4. 巻 21
2. 論文標題 Interplay between Melt and Cold Crystallization in a Smectic Liquid Crystal, 4-Pentylphenyl 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzoate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 2777 ~ 2785
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c01682	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 磯部なちあ, 山村泰久, 齋藤一弥, 三輪洋平, 沓水祥一
2. 発表標題 分子コア部の側方置換基がキュービック液晶相形成に与える効果
3. 学会等名 日本液晶学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大滝隆史, 川淵茜, 山村泰久, 齋藤一弥, 三輪洋平, 沓水祥一
2. 発表標題 双連結キュービック相を形成するシロキサ含有液晶性化合物の分子末端鎖への非対称性導入の影響
3. 学会等名 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大滝隆史, 川淵茜, 山村泰久, 齋藤一弥, 三輪洋平, 沓水祥一
2. 発表標題 キュービック液晶相を形成するシロキサ含有液晶性化合物の分子末端鎖への非対称性導入の影響
3. 学会等名 2020年度東海高分子研究会学生発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山村泰久, 中澤由莉, 沓水祥一, 齋藤一弥
2. 発表標題 キュービック液晶BABH(n)の1a3d相におけるアルキル鎖の役割
3. 学会等名 2019年日本液晶学会 討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野田宙志, 山村泰久, 菱田真史, 齋藤一弥
2. 発表標題 SmA相を示すPH0AB/80CBの二成分系における相挙動
3. 学会等名 つくばソフトマター研究会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野田宙志, 山村泰久, 菱田真史, 齋藤一弥
2. 発表標題 SmA相を示す二つの液晶物質PH0ABと80CBの二成分系における相挙動
3. 学会等名 2019年日本液晶学会 討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野田宙志, 山村泰久, 菱田真史, 齋藤一弥
2. 発表標題 層状液晶相を示すPH0AB/80CBの二成分系における相挙動
3. 学会等名 第55回熱測定討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 磯部なちあ, 三輪洋平, 沓水祥一
2. 発表標題 分子コア部へのメチル基導入がキュービック相形成に与える効果
3. 学会等名 第23回液晶化学研究会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 沓水祥一、倉坪真弥、中村 匠、杉山明駿、山田にいな、三輪洋平
2. 発表標題 分子コア骨格改変と側方置換基付与が双連結型キュービック相形成に及ぼす影響
3. 学会等名 2019年日本液晶学会 討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 磯部なちあ、三輪洋平、沓水祥一
2. 発表標題 側方置換基導入によるキュービック液晶相の低温化の実現
3. 学会等名 2019年日本液晶学会 討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤智考、小川雅道、近藤秀昭、三輪洋平、沓水祥一
2. 発表標題 メチル基付与アゾベンゼン誘導体を用いた二成分系におけるスメクチック-キュービック液晶相間の熱誘起ならびに光誘起相転移
3. 学会等名 2019年日本液晶学会 討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 沓水祥一、川瀬優貴、川淵茜、三輪洋平
2. 発表標題 室温双連結型キュービック液晶の設計
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 磯部なちあ、三輪洋平、沓水祥一
2. 発表標題 分子コア部への側方置換基導入によるキュービック液晶相の低温化
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 沓水祥一
2. 発表標題 Cubic phases formed by chain-core-chain type molecules      Formation mechanism and molecular design
3. 学会等名 Multiscale phenomena in molecular matter (Multis 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤瑞樹、須貝和剛、山村泰久、菱田真史、齋藤一弥
2. 発表標題 PBOABと8CBのSmA液晶相における分子充填様式とSmA-N相転移
3. 学会等名 第57回熱測定討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須貝和剛、伊藤瑞樹、野田宙志、山村泰久、菱田真史、齋藤一弥
2. 発表標題 スメクチックA相において異なる分子充填様式を示す液晶物質PHexOABと80CBの二成分系
3. 学会等名 第57回熱測定討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Kutsumizu <sup>1</sup> , T. Kondo, M. Ogawa, Y. Misutani, Y. Miwa, Y. Yamamura, and K. Saito
2. 発表標題 Preferred Photo-Induction of Ia3d Cubic Phase in ANBC-22/Azo Binary Mixture
3. 学会等名 The 19th Optics of Liquid Crystals (OLC2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沓水祥一, 川淵 茜, 山村泰久, 宇田川太郎, 大滝隆史, 益田昌樹, 三輪洋平, 齋藤一弥
2. 発表標題 シロキサン鎖末端付与と分子コアの非対称化がもたらすジカルボニルヒドラジン分子の双連続キュービック相形成の二面性
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小宮山夏緒, 佐伯勇哉, 三輪洋平, 沓水祥一, 岸川圭希, 桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム錯体を基盤とした磁性キュービック液晶の作製
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大滝隆史, 加藤涉, 三輪洋平, 沓水祥一
2. 発表標題 双連続キュービック相を形成するシロキサン含有液晶性化合物の分子構造への非対称性導入の影響
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武部颯太, 磯部なちあ, 三輪洋平, 沓水祥一, 山村泰久, 齋藤一弥
2. 発表標題 非対称型の分子コア部への側方置換基導入が双連続キュービック相形成に与える効果
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武部颯太, 磯部なちあ, 山村泰久, 齋藤一弥, 三輪洋平, 沓水祥一
2. 発表標題 非対称型の分子コアへのメチル基導入による双連続キュービック相の低温化の実現
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小笠原佑斗, 三輪洋平, 可児龍之介, 船曳一正, 沓水祥一
2. 発表標題 キュービック液晶性水素結合錯体の末端シロキサン鎖の高分子化
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	沓水 祥一  (Kutsumizu Shoichi)  (80214964)	岐阜大学・工学部・教授    (13701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ポーランド	University of Wroclaw			