

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15351

研究課題名(和文) 硫黄およびセレンを利用したツイストベンドネマチック液晶材料の創成と機能開拓

研究課題名(英文) Development of twist-bend nematic liquid crystals using sulfur and selenium linkages

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、らせん状の液晶相であるツイストベンドネマチック(NTB)相を示す新しい分子の開発を目指し、硫黄およびセレンで連結した屈曲型二量体および三量体を合成し、特性評価を行った。シアノビフェニルやアゾベンゼン、N-ベンジリデンアニリンなどのメソゲン構造をチオエーテルおよびセレノエーテルで連結した様々な二量体および三量体を合成し、チオエーテルおよびセレノエーテルがNTB液晶の形成および安定化に有用な結合であることを世界で初めて明らかにした。特に、多くの二量体分子においてNTB相が室温までを保たれガラス化することがわかった。他にも、らせん周期構造や特異な粘弾性を有することなども明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

チオエーテル(C-S-C)およびセレノエーテル(C-Se-C)は、汎用的なメチレン(C-CH₂-C)やエーテル(C-O-C)と比較して小さな結合角および長い結合長により高高い置換基となるため、液晶相の形成には不利となることが多い。一方で本研究は、チオエーテルおよびセレノエーテルが、ツイストベンドネマチック(NTB)相の形成および安定化にメチレンおよびエーテルよりも優れることを明らかにした。特に、多くの二量体が室温以下までNTB相およびそのガラス状態を保持できる点は従来の二量体を凌駕する特徴の一つである。また、本研究は硫黄およびセレンの有効利用にもつながる点でも社会的な意義がある。

研究成果の概要(英文)：With the aim of establishing new molecular design for the heliconical twist-bend nematic (NTB) phase, we synthesized, for the first time, sulfur- and selenium-linked bent-shaped liquid crystal (LC) dimers and trimers. The idea is based on smaller bond angles and more flexibility of thioether (C-S-C) and selenoether (C-Se-C) compared with methylene (C-CH₂-C) and ether (C-O-C) for more bent shape. A number of thioether- and selenoether-linked dimers and trimers consisting of two mesogenic arms such as cyanobiphenyl, azobenzene, and N-benzylideneaniline were synthesized. It was revealed that thioether and selenoether linkages are very useful in the formation and stabilization of the NTB phase. Remarkably, many LC dimers exhibited the NTB phase that were stable down to room temperature and vitrified. In addition, helical periodic pitches and unique viscoelastic properties of certain dimers were also clarified.

研究分野：液晶化学

キーワード：ツイストベンドネマチック相 二量体液晶 三量体液晶 硫黄 チオエーテル セレン セレノエーテル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

屈曲した二量体分子がらせん状に凝集して形成されるツイストベンドネマチック (N_{TB})相は、近年発見された新しい液晶相の一つであり、 N_{TB} 相を示す新しい分子の開発および物性評価は液晶科学分野におけるリサーチフロントとなっている(図1)。研究開始当初までに報告される N_{TB} 系分子のほとんどは、二つのメソゲン構造とアルキルスペーサーをメチレン(炭素)リンカーで結んだ二量体に基づいた分子構造であった(図1)。その課題として、 N_{TB} 相を示す温度が高温であることや、その温度範囲が狭いことなどが挙げられる。

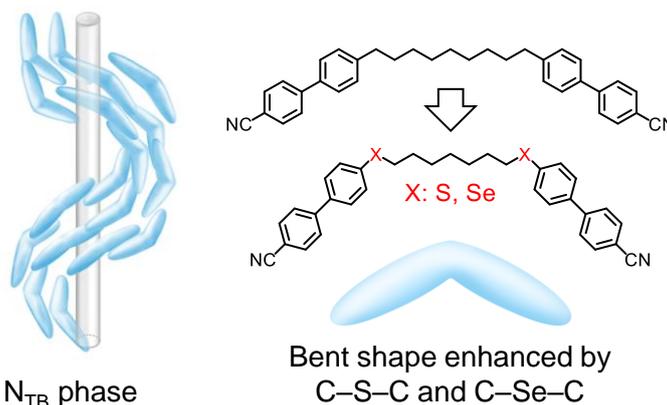


図1. N_{TB} 相とチオエーテルおよびセレノエーテルを利用した二量体の分子設計 [1]。

2. 研究の目的

本研究は、 N_{TB} 相を形成する新しい分子設計として、硫黄(チオエーテル)とセレン(セレノエーテル)で連結した二量体液晶および三量体液晶を合成し、その相転移挙動および機能評価を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

チオエーテル(C-S-C)およびセレノエーテル(C-Se-C)の結合角は約 100° であり、汎用的なメチレン(C-CH₂-C、約 110°)およびエーテル(C-O-C、約 118°)などと比較して小さい。このような小さな結合角を有するチオエーテルおよびセレノエーテルを、メソゲン構造とアルキルスペーサー鎖を結ぶリンカー部位に導入することで、従来のメチレンおよびエーテルで連結した二量体よりも屈曲した分子形状の二量体および三量体を設計した(図1)。下記の研究成果に示すように、メソゲン骨格、メソゲン構造の末端置換基、リンカー結合を変えた様々な二量体および三量体を合成し、 N_{TB} 相の形成、相転移挙動、液晶相構造、らせん周期構造および粘弾性特性などの評価を行った。

4. 研究成果

図2に示す二量体の分子構造のリンカーXおよびYをチオエーテル(S)、スペーサー炭素数(n)を7とする屈曲型二量体において、メソゲン構造のビフェニルの末端置換基(Z)に無置換(水素基、H)、シアノ基(CN)、メチル(Me)、メトキシ基(OMe)、ホルミル基(CHO)、ニトロ基(NO₂)、フルオロ基(F)、クロロ基(Cl)、アミノ基(NH₂)、イソチオシアナート基(NCS)、トリフルオロメチル基(CF₃)など、様々な置換基の導入を行ったところ、CNを有するCBS7SCBの場合に明確な N_{TB} 相の形成が見られ、さらには室温まで保持されガラス化することが分かった。そこで、メソゲン構造をシアノビフェニルに固定し、もう片方のリンカー結合Yをセレノエーテル(Se)、メチレン(CH₂)、エーテル(O)、エステル(C=OおよびOC=O)、カルボニル(CO)、などに変えた類縁体を合成したところ、ほとんどの類縁体で、 N_{TB} 相が形成されることが分かった。両リンカーをセレノエーテル(Se)とした場合にも N_{TB} 相の形成が見られ、Yをエーテルやチオエーテルに変えた非対称系では、 N_{TB} 相が安定化する傾向が見られた。このように、チオエーテルおよびセレノエーテルの二量体のリンカー部位への導入は、メチレンやエーテルと比較して N_{TB} 相の形成に有用であることが明らかとなった。

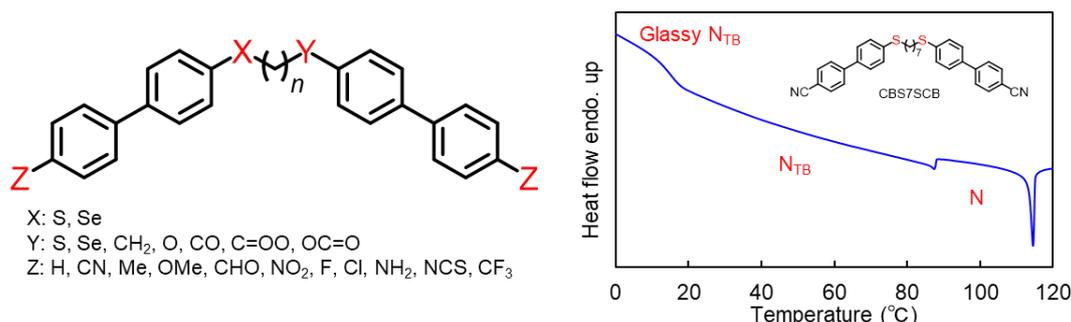


図2. 合成した二量体の分子構造(左)と、CBS7SCBの示差走査熱量測定結果(右)。

N_{TB} 相の光相転移挙動を評価するために、光異性能を有する4-シアノアゾベンゼンおよび4-シアノ-N-ベンジリデンアニリンを導入した二量体分子の合成も行った。それぞれのメソゲン構造の対称形ダイマーおよびシアノビフェニルとの非対称ダイマーを合成したところ、ほとんどの二量体が N_{TB} 相を形成することが分かった。4-シアノアゾベンゼンは結晶化しやすいが、シアノビフェニルとの非対称系にすることで、結晶化が抑制され N_{TB} 相が室温まで保持された。これらの N_{TB} 相に 365nm の紫外光を照射すると、N相に光誘起相転移し、紫外光を OFF にすると N_{TB} 相に可逆的に相転移を起こすことが明らかとなった。

図3に示すように、3つのメソゲン構造を連結させた三量体の合成も行った。スペーサー鎖の炭素数が奇数の場合、両外側のリンカーにチオエーテルを導入することで N_{TB} 相が形成される一方で、スペーサー鎖が偶数の三量体では N_{TB} 相ではなく、相構造を有するスメクチック (Sm) 相が形成されることがわかった。つまり、スペーサー鎖の炭素数の偶奇効果により、誘起される液晶相が N_{TB} 相あるいは Sm 相に交互に変わることが明らかとなった。これらを発展させ、中心のメソゲン構造に 2,7-置換フルオレノンを導入した新しい三量体の合成も行った。全てのリンカーをエーテル (O) で連結した三量体は N 相のみを示した一方で、外側のリンカーをチオエーテルとした類縁体は N_{TB} 相を形成することが分かった。

Advanced Light Source (米国) の Chenhui Zhu 博士のグループとの国際共同研究で、硫黄原子の K 核吸収端近傍のエネルギーを用いた共鳴 X 線散乱により、チオエーテルとエーテルで連結されたシアノビフェニル二量体の N_{TB} 相のらせん周期構造の評価も行った。メソゲン構造から OCO 結合で連結された二量体 (CBCOO n SCB) はピッチが 10-24 nm である一方で、COO 結合で連結された二量体 (CBCOO n SCB) は、その約半分の 6-9 nm となる短いピッチを有し、リンカーのエステル結合の反転 (COO あるいは OCO) により、らせんピッチが大きく変化することが分かった (図4)。

他にも、South China University of Technology の謝曉晨教授の研究グループとの国際共同研究において、これら CBCOO n SCB エステルダイマー類縁体が、従来のネマチック液晶の 1000-10000 倍に匹敵する巨大な回転粘性を有することを明らかにした。

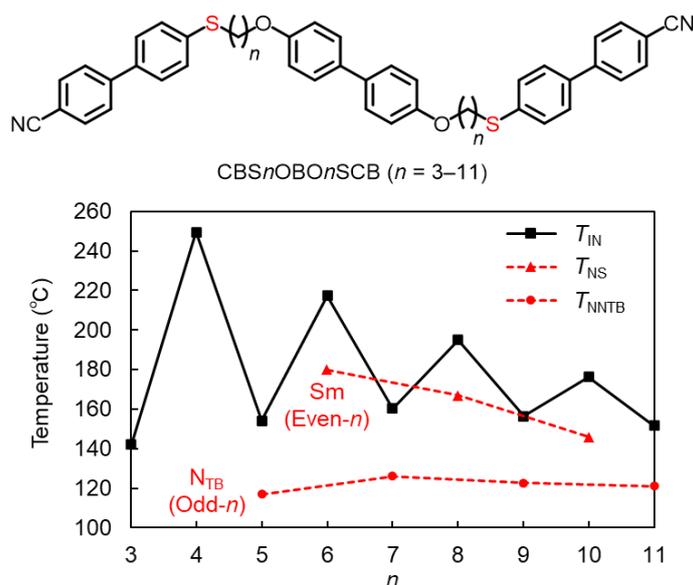


図3. チオエーテルを導入した三量体と相転移挙動。奇数で N_{TB} 相、偶数で Sm 相を形成 (偶奇効果) [2]。

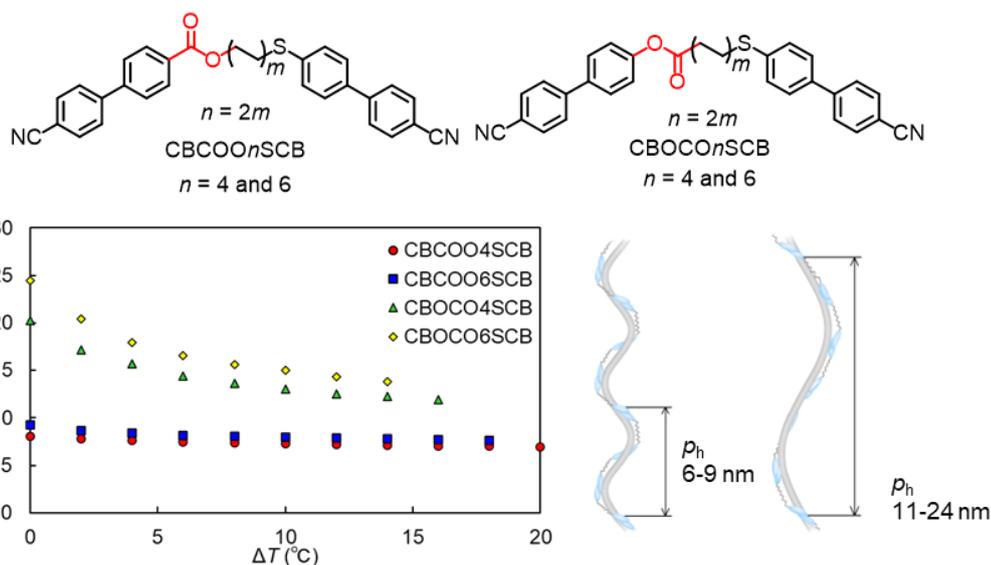


図4. チオエーテルおよびエステルで連結した二量体分子とらせん周期構 [3]。

参考文献

1. Y. Arakawa, Y. Ishida, H. Tsuji, Ether- and Thioether-Linked Naphthalene-Based Liquid-Crystal Dimers: Influence of Chalcogen Linkage and Mesogenic-Arm Symmetry on the Incidence and Stability of the Twist-Bend Nematic Phase, *Chemistry—A European Journal*, 2020, 26 (17), 3767-3775, DOI: 10.1002/chem.201905208
2. Y. Arakawa, K. Komatsu, Y. Ishida, T. Shiba, H. Tsuji, Thioether-linked liquid crystal trimers: Odd-even effects of spacers and the influence of thioether bonds on phase behavior, *Materials*, 15 (5), 1709, DOI: 10.3390/ma15051709
3. Y. Arakawa, K. Komatsu, J. Feng, C. Zhu, H. Tsuji, Distinct twist-bend nematic phase behaviors associated with the ester-linkage direction of thioether-linked liquid crystal dimers, *Materials Advances*, 2021, 2 (1), 261-272, DOI: 10.1039/D0MA00746C.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Kocot Antoni, Loska Barbara, Arakawa Yuki, Merkel Katarzyna	4. 巻 105
2. 論文標題 Structure of the twist-bend nematic phase with respect to the orientational molecular order of the thioether-linked dimers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 44701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.105.044701	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 該当する
1. 著者名 Arakawa Yuki, Komatsu Kenta, Tsuji Hideto	4. 巻 95
2. 論文標題 2,7-substituted fluorenone-based liquid crystal trimers: twist-bend nematic phase induced by outer thioether linkage	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Phase Transitions	6. 最初と最後の頁 331 ~ 339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/01411594.2022.2044040	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 Arakawa Yuki, Komatsu Kenta, Ishida Yuko, Shiba Takuma, Tsuji Hideto	4. 巻 15
2. 論文標題 Thioether-Linked Liquid Crystal Trimers: Odd-Even Effects of Spacers and the Influence of Thioether Bonds on Phase Behavior	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1709 ~ 1709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15051709	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Arakawa Yuki, Ishida Yuko, Sasaki Yukito, Sasaki Shunsuke, Tokita Masatoshi, Tsuji Hideto	4. 巻 3
2. 論文標題 Alkylthio-based asymmetric liquid crystals: unravelling the substituent effects and intercalated cybotactic nematic and smectic phases	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 3218 ~ 3228
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2MA00050D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Arakawa Yuki, Ishida Yuko, Shiba Takuma, Igawa Kazunobu, Sasaki Shunsuke, Tsuji Hideto	4. 巻 24
2. 論文標題 Effects of alkylthio groups on phase transitions of organic molecules and liquid crystals: a comparative study with alkyl and alkoxy groups	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 1877 ~ 1890
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE01470F	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 該当する

1. 著者名 Arakawa Yuki, Ishida Yuko, Komatsu Kenta, Arai Yuto, Tsuji Hideto	4. 巻 95
2. 論文標題 Thioether-linked benzylideneaniline-based twist-bend nematic liquid crystal dimers: Insights into spacer lengths, mesogenic arm structures, and linkage types	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 132351 ~ 132351
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2021.132351	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 Tang Wentao, Deng Minghui, Kougo Junichi, Ding Li, Zhao Xiuhu, Arakawa Yuki, Komatsu Kenta, Tsuji Hideto, Aya Satoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Extreme modulation of liquid crystal viscoelasticity via altering the ester bond direction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9990 ~ 9996
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1TC01636A	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 該当する

1. 著者名 Pytlarczyk Marta, Herman Jakub, Arakawa Yuki, Tsuji Hideto, Kula Przemyslaw	4. 巻 345
2. 論文標題 Deuterated Liquid Crystals - practical synthesis of deuterium labeled 4-alkyl-4 - isothiocyanato-[1,1':4',1]terphenyls	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 117847 ~ 117847
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2021.117847	査読の有無 無
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 該当する

1. 著者名 Feng C., Feng J., Saha R., Arakawa Y., Gleeson J., Sprunt S., Zhu C., J?kli A.	4. 巻 2
2. 論文標題 Manipulation of the nanoscale heliconical structure of a twist-bend nematic material with polarized light	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 32004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.032004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Arakawa Yuki, Komatsu Kenta, Ishida Yuko, Tsuji Hideto	4. 巻 48
2. 論文標題 Thioether-linked azobenzene-based liquid crystal dimers exhibiting the twist-bend nematic phase over a wide temperature range	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 641 ~ 652
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/02678292.2020.1800848	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 Arakawa Yuki, Komatsu Kenta, Feng Jun, Zhu Chenhui, Tsuji Hideto	4. 巻 2
2. 論文標題 Distinct twist-bend nematic phase behaviors associated with the ester-linkage direction of thioether-linked liquid crystal dimers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 261 ~ 272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0MA00746C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Arakawa Yuki, Komatsu Kenta, Shiba Takuma, Tsuji Hideto	4. 巻 2
2. 論文標題 Methylene- and thioether-linked cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers CBnSCB exhibiting room temperature twist-bend nematic phases and glasses	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 1760 ~ 1773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0MA00990C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Arakawa Yuki, Komatsu Kenta, Ishida Yuko, Igawa Kazunobu, Tsuji Hideto	4. 巻 81
2. 論文標題 Carbonyl- and thioether-linked cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers exhibiting twist-bend nematic phases	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 131870 ~ 131870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2020.131870	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 Arakawa Yuki, Komatsu Kenta, Shiba Takuma, Tsuji Hideto	4. 巻 326
2. 論文標題 Phase behaviors of classic liquid crystal dimers and trimers: Alternate induction of smectic and twist-bend nematic phases depending on spacer parity for liquid crystal trimers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 115319 ~ 115319
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2021.115319	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12件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 荒居佑人, 荒川優樹, 辻秀人
2. 発表標題 チオエーテルおよびエステルで連結したアゾベンゼン系ツイストバンドネマチック液晶
3. 学会等名 2021年度東海高分子研究会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀田恭平, 荒川優樹, 辻秀人
2. 発表標題 エステル結合で連結したフッ素系シアノビフェニル二量体の相転移挙動
3. 学会等名 2021年度東海高分子研究会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 芝拓真, 荒川優樹, 辻秀人
2. 発表標題 セレノエーテル結合を有する液晶性オリゴマーとポリマーの合成と相転移挙動
3. 学会等名 2021年度東海高分子研究会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒川優樹
2. 発表標題 カルコゲンを利用した二量体液晶分子とツイストベンドネマチック相
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒川優樹
2. 発表標題 カルコゲンを利用したツイストベンドネマチック液晶
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒川優樹
2. 発表標題 硫黄およびセレンを利用した屈曲型液晶性 オリゴマーの合成と特性評価
3. 学会等名 東海化学工業会総会 学術賞受賞記念講演 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 駒津健太, 荒川優樹, 石田結子, 辻 秀人
2. 発表標題 チオエーテルで連結したアゾベンゼン系二量体の合成とツイストベンドネ マチック相
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 芝 拓真, 荒川優樹, 辻 秀人
2. 発表標題 カルコゲン元素で連結したシアノビフェニル二量体の合成とツイストベン ドネマチック相
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 荒川優樹、石田結子、辻秀人
2. 発表標題 エーテル結合とチオエーテル結合をリンカー部位に用いたナフタレン系ツイストベンドネマチック液晶
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荒川 優樹
2. 発表標題 硫黄およびセレンを利用したツイストベンドネマチック液晶
3. 学会等名 2020年 繊維学会秋季研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 駒津健太, 荒川優樹, 石田結子, 辻秀人
2. 発表標題 チオエーテルで連結したアゾベンゼン系ツイストベンドネマチック液晶の合成と相転移挙動
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 芝拓真, 荒川優樹, 辻秀人
2. 発表標題 セレノエーテルをリンカーに導入したシアノビフェニル二量体の合成と相転移挙動
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

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------