

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550142

研究課題名（和文）糖アルコール骨格をもつ液晶化合物の合成

研究課題名（英文） Synthesis of Liquid Crystalline Compounds Based on a Sugar Alcohol Scaffold

研究代表者

秋山 陽久（AKIYAMA HARUHISA）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員

研究者番号：80356352

研究成果の概要（和文）：糖アルコール骨格を有する光反応性メソゲン基を複数有する化合物群の物性について、詳細に検討した。その結果、これらの化合物群の一部が、紫外光照射により液化し、可視光照射により固化することを見出した。この反応は、何度でも繰り返し行えた。この性質を利用して、従来にはなかった光で接着脱着可能な接着剤への応用を例示した。この有用な化合物の大量合成を可能にするために精製法や反応条件を見直し、合成収率と収量の向上に成功した。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the detailed properties of light responsive mesogenic compounds based on a sugar alcohol scaffold. As results we found a unique property of isothermal liquefaction and solidification on irradiation with ultraviolet and visible light at room temperature. The photo-induced phase transition was totally reversible. Utilizing the property, we demonstrated unprecedented photo-attachable and detachable adhesives. To enable scale up in synthesis for these useful materials, purification method and reaction condition were improved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

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：アゾベンゼン スメクチック相 糖アルコール オリゴマー 光異性化 液晶

## 1. 研究開始当初の背景

当該提案者は、当時、側鎖型液晶オリゴマーの類似体として、糖アルコールの複数の水酸基をすべてメソゲン性の官能基で置換した単一成分からなる分子を合成しており、用いる糖アルコールの種類によって1～8量体を作り分けることに成功していた。これによりオリゴマー類似構造でありながら、分子

量分布がないという特徴をもつ液晶性単量体化合物を開発していた。この過程で、これらの新しい糖アルコール誘導体は、置換基数によって液晶性が異なることが分かっていた。

## 2. 研究の目的

本研究課題においては、安価に入手可能

なこれらの糖類を基盤とする、新しい液晶材料の可能性を吟味し、実用的な化合物群として提供するとともに、高分子量液晶材料の新たな合成指針を確立することを主たる目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 合成

大きな双極子をもつメソゲンを用い液晶を安定化できるかを検討するため、対応するカルボン酸誘導体を合成して、糖アルコールとエステル結合させた。また加熱や試薬の添加条件、精製の条件を見直した。

#### (2) 液晶性の評価

液晶相の構造決定のため光学顕微鏡観察と、DSC測定、XRDの測定を行った。

#### (3) 光相転移

光応答性の材料を用いて、光による相転移現象が、可能か検討した。具体的には図1に示すRで置換したメタノール(Az1Me)、エチレングリコール(Az2Eg)、L-トレイトール(Az4Th)、エリトريتール(Az4Er)、マンニトール(Az6Mn)、キシリトールダイマー(Az8XyD)、イノシトール(Az6In)の誘導体に対して、紫外光( $\lambda_{\max}$ : 365nm)を照射し、その形態の変化を観察した。照射には紫外光LED(日亜化学工業 NCSU033B)と可視光LED(Luxeon cyan 5w LXHL-LE5C)光源をそれぞれ用いた。

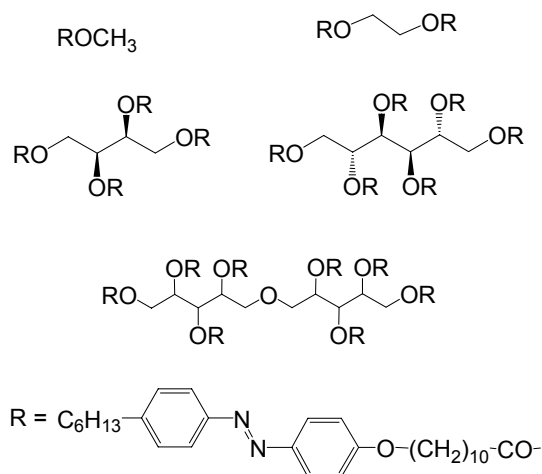


図1 光応答性化合物。左上から順に Az1Me、Az2Eg、Az4Th、Az6Mn、Az8XyD

### 4. 研究成果

#### (1) メソゲンユニットの導入と液晶性

メソゲン部位として、大きな双極子をもつシアノビフェニルエーテルをもちいて、これを糖アルコール(D-マンニトール)と反応させた新たな化合物を合成した。これらの化合物

物はスメクチック相を示した。これにより、メソゲンユニットを変えても液晶性を発現することを確認した。これらの材料を2枚の透明電極間に挟み込んで電場応答性について検討したが、電場に対する配向の変化はわずかであった。この結果から電場応答性の材料としての性能は、期待していたほど高くないと結論し、次に述べる光応答性液晶材料の研究に注力した。

#### (2) 光応答性メソゲンユニットをもつ化合物の光相転移挙動

光応答部位としてアゾベンゼン基をもつ化合物に対する詳細な転移挙動の検討を行った。室温において図1に示すすべての化合物は粉末状態で得られており、この粉体に紫外光を照射すると Az4Th、Az6Mn、Az8XyD は液化することが分かった(図2)。液化した液滴をクロスニコル下で観察しても透過光が見られないことから、等方性の液体に転移していることが示唆された。

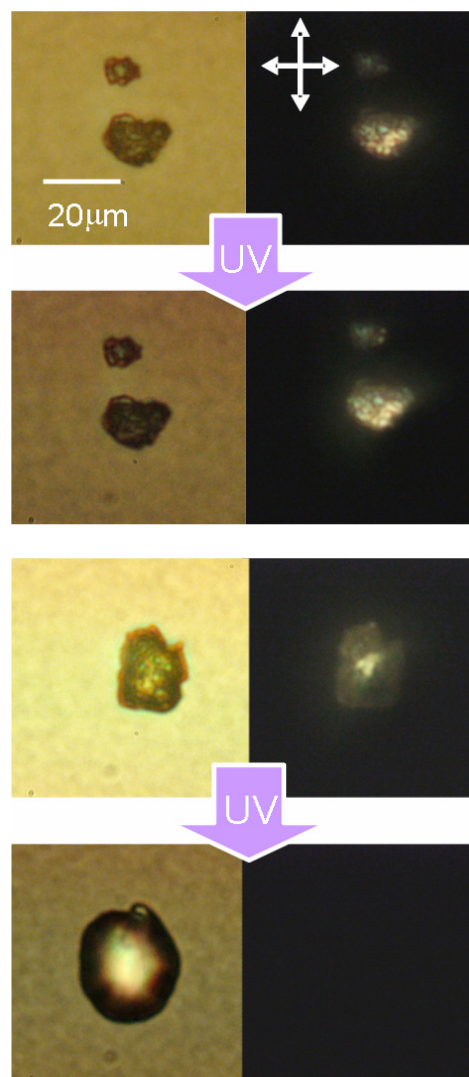


図2 紫外光照射により液化する様子。上から Az2Eg、Az8XyD。

Az4Er を一度溶融し急冷したものに紫外光を照射すると、Az4Th、Az6Mn、Az8Xy と同様に光で液化した。一方、Az1Me、Az2Eg については光を照射しても固体粉末のまま変化が見られなかった。熱相転移の検討から Az1Me、Az2Eg は明確な中間相をもたず、等方性液体—結晶転移を示すことが分かっている。一方で Az4Th、Az4Er は冷却過程においてスメクチック A 相を示すが、不安定で数十分で高次相（液晶もしくは結晶相）に転移する。Az6Mn は冷却過程のみにモノトロピックスメクチック A 液晶を示すが、その液晶相は安定である。Az8XyD では熱的に安定なエンチオトロピックスメクチック A 相を示す。以上のように側鎖のメソゲンの数が増すにつれて、熱的な液晶相が安定的に表れる傾向があり、これとほぼ連動して室温下での光照射による液化転移を示す性質が変化することがわかった。すなわち、液晶性の材料のみが光照射により液化することが分かった。これら光液化した試料に対して、室温において可視光を照射すると再び固体状態に転移した。これらの実験において、光照射時による温度上昇は 1℃以下とわずかであったことから、熱による相転移の可能性はなく、光により引き起こされた相転移であると確認できた。なお、光液化するのは置換基数が 4 以上の場合であった。

### (3) 接着性能の試験

この新しい光反応材料には、さまざまな用途が期待できるが、その応用例の 1 つとして、繰り返し接着と脱着ができる光制御型の接着剤が考えられる (図 3)。実際の接着力の光による変化を、試験的に調べた結果を示す (図 4)。加熱で液化させた材料をガラス板 2 枚で挟み込み、一旦冷却して固化させた後におもりを支えるという簡易的な方法で、引っ張りせん断強度を測定したところ、その値は  $50 \text{ N cm}^{-2}$  であった (膜厚は、およそ  $6 \mu\text{m}$ )。その後、ガラス板越しに紫外光を照射して光液化させて測定したところ、その値は  $0.3 \text{ N cm}^{-2}$  以下になったことから、接着力は光で大

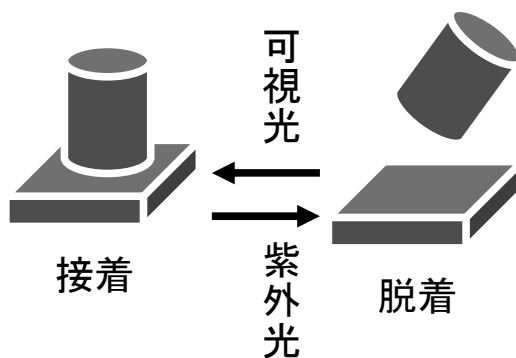


図 3 接着脱着の光制御 (2012/4/6 産総研プレスリリースより)

きく低下し、ほぼなくなることがわかった。次に、この光溶融した液体に可視光を照射して光で固化させた後に、引っ張りせん断強度を測定したところ、初期値の  $50 \text{ N cm}^{-2}$  となり、光固化によって接着性能を回復したことが確認できた。

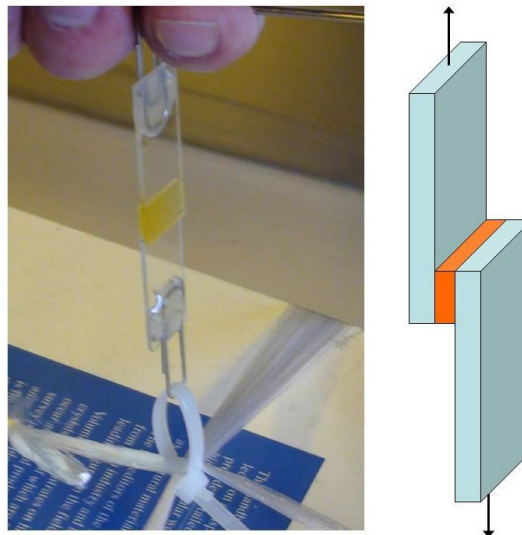


図 4 簡易接着性能実験の様子 (2012/4/6 産総研プレスリリースより)

### (4) 合成法の検討

アズベンゼンカルボン酸の合成については、これまでカラムクロマトグラフィーを用いて精製していたところを、溶媒を吟味することですべて再結晶のみで精製を行うことが可能になった。この方法をもちいて、これまでに比べ 5 倍のスケールで合成を行った。糖アルコールとカルボン酸誘導体の置換反応では、例えばマンニトールとの反応の場合、6 つの水酸基全てを置換しなくてはならず、収率が 30% 程度と低かったが、試薬の滴下を段階的に行うことで、収率を 2 倍以上に引き上げた。また、反応後の処理を工夫することで、副生成物の構造をクロマト分離しやすい化合物に誘導した。これにより、これまで展開溶媒を変えて複数回行っていたカラムクロマトグラフィーによる最終生成物の精製過程を一回に抑えることに成功し、生産性を向上させた。

### (5) まとめ

開発した材料の特徴は、ごく一般的な条件の室温下において、液化・固化の変化を波長の違う光を照射するだけで制御できることにある。産総研ではすでに光でとける材料については報告していたが、熱によらず光のみで可逆的に液体固体状態を自由に制御できる材料は、本研究課題の中で初めて見出された。この成果は、所属機関のプレス発表を通

じて、新聞やテレビでも取り上げられた。その後、光による接着脱着を制御できる接着剤については、多くの問い合わせを受けている。合成法が量産化にも適していることから、実用化を見据えた研究開発を今後進めていく。また、接着剤以外についても、光液化固化という性質を示す新しい材料の特性に適した幅広い応用分野において、用途開発を進めたい。

#### 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1件)

秋山陽久・吉田勝、Photochemically Reversible Liquefaction and Solidification of Single Compounds Based on a Sugar Alcohol Scaffold with Multi Azo-Arms, *Advanced Materials*, 査読有, 2012, 2353-2356, DOI: 10.1002/adma.201104880

[学会発表] (計2件)

- ① 秋山陽久・吉田勝、Photoinduced "Melting" of Sugar Alcohols Having Mesogenic Azobenzene Arms, 33rd Australasian Polymer Symposium, 2012/2/13, タスマニア州 オーストラリア
- ② 秋山陽久・吉田勝、アゾベンゼンを側鎖に有する糖基盤液晶の光融解現象、第60回高分子討論会、2011/9/28、岡山大学、岡山

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：光で化合物を流動化・非流動化させる方法

発明者：秋山陽久、吉田勝

権利者：産業技術総合研究所

種類：特願

番号：2010-132527

出願年月日：2010/06/10

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

2012/4/6 産総研HP

[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2012/pr20120406/pr20120406.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120406/pr20120406.html)

新聞掲載

2012/4/7 茨城新聞

2012/4/7 毎日新聞 朝刊

2012/4/10 化学工業日報

2012/4/10 日刊工業新聞

2012/4/10 日経産業新聞

テレビ番組報道

2012/4/10 テレビ東京「ワールドビジネスサテライト」

2012/4/12 テレビ東京「モーニングサテライト」

研究紹介記事

月刊化学 6月1号 (化学同人)

ニュートン 5月24日号 (ニュートンプレス)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋山 陽久 (Akiyama Haruhisa)

産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員

研究者番号：80356352

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし