

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750170

研究課題名（和文） 外部刺激による柔軟ならせん液晶分子の可逆的集合形態制御

研究課題名（英文） Precise Structure Control of Stimuli Responsive Liquid Crystals with a Helical Mesogenic Core

研究代表者

梶谷 孝 (KAJITANI TAKASHI)

独立行政法人理化学研究所・エネルギー変換研究チーム・副チームリーダー

研究者番号：20469927

研究成果の概要（和文）：

らせん構造を形成するオリゴオルトフェニレン骨格の末端に長鎖アルキルを導入した誘導体が、筒状メソゲンとして機能するという新事実を明らかにした。そして、このオリゴオルトフェニレン分子は種々の円盤状液晶分子に対して相分離せずに混ざり込み、様々な混合比において、ガラス基板に対して巨視的に垂直配向することを見出した。さらに、構造類似の円盤状液晶分子が大面積で垂直配向することを発見し、これらの誘導体が顕著な異方的電荷輸送能を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We found that an oligo(*o*-phenylene) (OP), characterized by a cylindrical helical geometry, can act as a novel mesogen. The nematic liquid crystalline (LC) OP as a dopant also shows a high miscibility with discotic molecules. To our surprise, in the doped material, the 2D hexagonal lattice of the LCs fully aligns homeotropically relative to a glass substrate. Furthermore, some discotic LCs forming similar structures to OP generate a hexagonal columnar LC phase at room temperature, where the 2D hexagonal lattice entirely aligns homeotropically relative to various substrates. We noticed that the discotic molecules show an anisotropic transient microwave conductivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：自己組織化、液晶、らせん、表面・界面、刺激応答、電荷輸送

1. 研究開始当初の背景

液晶は、液体様の流動性と結晶に準じた高い分子配向性を併せ持つ。液晶化合物は、熱、電場、磁場、光などの外部刺激によって、集合構造が自在に変化する。これまでに多くの液晶化合物が合成され、相転移挙動や集合構造の解析が盛んに行われてきた。その結果、液晶は基礎研究の範疇を超え、工業材料とし

て広く利用されている。液晶ディスプレイやケブラー繊維、PET ボトルなどはその一例である。現在でも、種々の低分子または高分子液晶材料の実用化が検討されており、適切な分子形状や分子間相互作用の設計によって、製品化に最適な物性を発現することが求められている。特に、精密に構造制御された液晶材料に対する需要が高まっており、複雑な

高次相を発現する液晶化合物が注目されている。特に棒状分子を用いたブルー相は、三次元格子構造を形成し、高速電場応答が可能であるばかりでなく、光学的に等方であるため配向処理が不要、視野角依存性が小さいことから、次世代液晶ディスプレイ材料への高いポテンシャルを有している。一方、円盤状分子は一軸方向に規則正しく並んだカラムを形成できることから、棒状液晶分子と同様に配向制御による高効率有機電界効果トランジスタ(FET)素子や有機薄膜太陽電池への応用研究が進められている。

一方、研究代表者のグループでは、溶液中、酸化還元過程において、らせん骨格を有するオリゴオルトフェニレン分子のらせんピッチが伸縮することを既に報告している。しかし、液晶などのバルク状態におけるらせん分子の伸縮運動や集合形態の制御は実現されていない。もし、らせん液晶分子が外部刺激によって可逆的に構造制御できれば、まったく新しい刺激応答材料が創製されるであろう。

2. 研究の目的

本研究では、液晶のもつ自己組織化能に着目し、液晶発現部位であるメソゲンの末端に極性官能基を導入する独自の分子設計戦略に基づき、新規液晶性らせん分子を創製することを目指した。次に、それらが高密度に集積した分子集合体への外部刺激印加によるダイナミックな分子運動を誘起することにより、液晶分子が可逆的に相転移することを目的とし研究を遂行した。

3. 研究の方法

まず、らせん構造を有する刺激応答性メソゲンとして、末端に極性官能基であるエステル基を導入したオリゴオルトフェニレン分子をデザインした。この化合物は、分子内となりあうベンゼン環がタイトに結合していることから、室温でらせん構造を形成する。さらに、研究代表者のグループが過去に報告したように、オルトフェニレン骨格は柔軟で、分子の伸縮・反転が自由にできる。そこで、このような伸縮性分子を合成し、その液晶相転移挙動と分子集合構造を、偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定、X線回折測定により検討した。そして、液晶サンプルを等方性液体から冷却することで、薄膜を作製し、それらの基板上における分子配向をシンクロトロン放射光を用いた透過X線測定により同定した。さらに、TOF法とTime-of-flight法により、異方的電荷輸送特性を精査し、光電変換材料への応用を検討した。

4. 研究成果

平成23年度は、柔軟ならせん状刺激応答分子であるオリゴオルトフェニレンの両末端にエステル基を導入した誘導体を合成し、その相転移挙動と分子集合構造の解析を行った。その結果、長鎖エステルを導入したらせん分子が液晶相を発現することを見出した。この成果は、嵩高いらせん分子が液晶性を発現するという、これまでの常識とは異なる発見であり、液晶分子が可逆的かつ異方的な分子運動を可能にするための重要な知見といえる。さらに、このらせん分子は、様々な円盤状液晶に対して、それらの液晶相を不安定化させることなく混ざり込んだ。そればかりでなく、得られた混合物は、ガラス基板上で巨視的に垂直配向した。この結果は、らせん液晶分子の外部刺激による異方的伸縮を利用した、フィルムの可逆的運動の実現に向けた足がかりとなり得る。

続いて平成24年度は、らせん分子の外部刺激応答性の検討に先駆けて、構造類似の円盤状液晶化合物を合成し、その構造解析とデバイス特性を検討した。6個のエステル基をトリフェニレンコアに直結させた新規誘導体を合成し、その液晶挙動を調べたところ、これらの液晶分子が広い温度範囲でヘキサゴナルカラムナー相を示し、そのカラムは基板に依存せず巨視的に垂直配向することを見出した。また、この配向特性を反映し、これらの誘導体は顕著な異方的電荷輸送能を示した。

これらの研究を通じて、外部刺激による柔軟ならせん液晶分子の可逆的な集合形態制御の基礎を築くことができた。

5. 主な発表論文等(研究代表者には下線) 〔雑誌論文〕(計2件)

- (1) Terutsune Osawa, Takashi Kajitani, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Ohsumi, Sono Sasaki, Masaki Takata, Yoshiko Koizumi, Akinori Saeki, Shu Seki, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, "Wide-Range 2D Lattice Correlation Unveiled for Columnar Assembled Triphenylene Hexacarboxylic Esters" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7990–7993. (査読有)
- (2) Ming-Che Yeh, Yu-Lou Su, Mei-Chun Tzeng, Chi Wi Ong, Takashi Kajitani, Hideo Enozawa, Masaki Takata, Yoshiko Koizumi, Akinori Saeki, Shu Seki, Takanori Fukushima, "Amphiphilic Design of a Discotic Liquid-Crystalline Molecule for Dipole Manipulation: Hierarchical Columnar Assemblies with a 2D Superlattice Structure" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*,

[学会発表] (計 22 件)

- (1) Takashi Kajitani, Daisuke Hashizume, Terutsune Osawa, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, “Unique 2D- and 3D Assemblies from Liquid Crystalline Triphenylene Hexacarboxylic Esters” The 5th Gratama Workshop (平成 25 年 5 月 31 日、東京)
- (2) Chen Zhen, Chan Yi-Tsu, Lobez M. Jose, 梶谷孝、小阪敦子、福島孝典、相田卓三 “Structural Parameters for Large-Area Homeotropic Ordering of Polymer Brushes Carrying Rod-Like Mesogens” 第 62 回高分子学会年次大会 (平成 25 年 5 月 30 日、京都)
- (3) 赤池幸紀、安藤伸治、江野澤英穂、梶谷孝、福島孝典 “平行配向を示す非フラーレンアクセプターの太陽電池への応用” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (平成 25 年 3 月 27 日、厚木)
- (4) 江野澤英穂、赤池幸紀、梶谷孝、小泉真里、小阪敦子、橋爪大輔、福島孝典 “有機太陽電池のための新しい n 型光電変換色素” 日本化学会第 93 春季年会 (平成 25 年 3 月 22 日、滋賀)
- (5) 梶谷孝、Yeh Ming-Che, Ong Chi Wi, 江野澤英穂、佐伯昭紀、関修平、福島孝典 “極性メソゲンをもつ両親媒性ディスコティック液晶の階層的分子集合化挙動” 日本化学会第 93 春季年会 (平成 25 年 3 月 22 日、滋賀)
- (6) 梶谷孝 “強磁場による液晶相変化: 分子集合体形成における創発現象” 新学術領域「分子ナノシステムの創発化学」領域終了公開シンポジウム (平成 25 年 2 月 2 日、東京)
- (7) Zhen Chen, Yi-Tsu Chan, Jose M. Lobez, Takashi Kajitani, Atsuko Kosaka, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, “Self-Assembly of Rod-Shaped Polymer Brushes with Mesogenic Side Chains: Structural Parameters for Regular 2D Lattice Formation and Macroscopic Ordering upon Hot Pressing” The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012) (平成 24 年 12 月 12 日、神戸)
- (8) Chen Zhen, Chan Yi-Tsu, Lobez M. Jose, 梶谷孝、小阪敦子、福島孝典、相田卓三 “Investigation of Structural Parameters for Large-Area Homeotropic Ordering of Polymer Brushes Carrying Mesogenic Side Chains” 第 61 回高分子討論会 (平成 24 年 9 月 21 日、名古屋)
- (9) 梶谷孝、橋爪大輔、大澤輝恒、小阪敦子、福島孝典、相田卓三 “特異な分子集合挙動を示す液晶性トリフェニレンヘキサカルボン酸エステル” 第 61 回高分子討論会 (平成 24 年 9 月 20 日、名古屋)
- (10) 梶谷孝、大澤輝恒、橋爪大輔、福島孝典、相田卓三 “トリフェニレンにエステル基が直結したディスコティック液晶の特異な集合体形成” 2012 年日本液晶学会討論会 (平成 24 年 9 月 7 日、千葉)
- (11) Chan Yi-Tsu, 梶谷孝、細野暢彦、小阪敦子、福島孝典、相田卓三 “Macroscopic Ordering of Polymer Brushes Containing Electroactive Oligothiophene Units” 第 61 回高分子学会年次大会 (平成 24 年 5 月 29 日、横浜)
- (12) 梶谷孝、大澤輝恒、小泉美子、橋爪大輔、福島孝典、佐伯昭紀、関修平、相田卓三 “エステル基が直結した液晶性トリフェニレンの特異な集合体形成” 第 61 回高分子学会年次大会 (平成 24 年 5 月 29 日、横浜)
- (13) Takashi Kajitani, Daisuke Hashizume, Terutsune Osawa, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, “Unique Molecular Assembly of Liquid Crystalline Triphenylene Hexacarboxylic Esters” The 2nd RIKEN-McGill University Scientific Workshop (平成 24 年 4 月 25 日、和光)
- (14) Chan Yi-Tsu, 梶谷孝、細野暢彦、小阪敦子、福島孝典、相田卓三 “Large-Area Molecular Ordering of Quaterthiophene-Containing Polymer Brushes toward Electronic Functions” 日本化学会第 92 春季年会 (平成 24 年 3 月 27 日、横浜)
- (15) 中澤由莉、山村泰久、杳水祥一、坂尻浩一、福島孝典、梶谷孝、相田卓三、齋藤一弥 “トリフェニレン誘導体 TP-OCn·BF₄ の Ia3d 相における凝集構造” 日本化学会第 92 春季年会 (平成 24 年 3 月 26 日、横浜)
- (16) 梶谷孝、大澤輝恒、小泉美子、橋爪大輔、福島孝典、佐伯昭紀、関修平、相田卓三 “エステル基が直結したトリフェニレン誘導体の特異な分子集合化挙動” 日本化学会第 92 春季年会 (平成 24 年 3 月 26 日、横浜)
- (17) 梶谷孝 “一次元分子集積体の大面積垂直配向制御と機能発現” 情報科学用有機材料第 142 委員会「インテリジェント有機材料部会第 114 回研究会」(招待講演) (平成 23 年 12 月 8 日、千葉)
- (18) 梶谷孝、細野暢彦、福島孝典、佐々木園、高田昌樹、相田卓三 “大面積で階層的に集積化したポリマーブラシによる刺激応答材料の創製” 第 60 回高分子討論会 (平成 23 年 9 月 29 日、岡山)
- (19) Chan Yi-Tsu, 梶谷孝、細野暢彦、小阪敦子、福島孝典、相田卓三 “Highly Oriented

Films of Oligothiophene-Appended Polymer Brushes Formed by Hot-Pressing” 第 60 回 高分子討論会（平成 23 年 9 月 28 日、岡山）

- (20) 大澤輝恒、梶谷孝、福島孝典、小泉美子、佐伯昭紀、関修平、相田卓三 “新規液晶性トリフェニレンの巨視的配向特性と異方的電荷輸送特性” 2011 年日本液晶学会討論会（平成 23 年 9 月 11 日、東京）
- (21) 梶谷孝、龍暁宇、細野暢彦、福島孝典、相田卓三 “イミダゾリウムイオン部位を側鎖に有するポリメタクリレートとポリジメチルシロキサンからなる新規ブロックコポリマーの合成とカーボンナノチューブとの複合化” 第 60 回高分子学会年次大会（平成 23 年 5 月 26 日、大阪）
- (22) 大澤輝恒、梶谷孝、福島孝典、相田卓三 “種々の基板上で巨視的にホメオトロピック配向する新規トリフェニレン液晶” 第 60 回高分子学会年次大会（平成 23 年 5 月 25 日、大阪）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶谷 孝 (KAJITANI TAKASHI)

独立行政法人理化学研究所・エネルギー変換
研究チーム・副チームリーダー

研究者番号：20469927