

様式 F - 7 - 1

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（令和元年度）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	14603
研究者代表者	部局	先端科学技術研究科		
	職	特任教授		
	氏名	清水 洋		

1. 研究種目名 基盤研究(C)(一般) 2. 課題番号 19K05630

3. 研究課題名 新規な液晶性化合物：カラミチックーディスコチック双液晶性における相転移メカニズム

4. 補助事業期間 令和元年度～令和3年度

5. 研究実績の概要

棒状液晶の示すスメクチック液晶相と円盤状液晶の示すコラムナー液晶相の両液晶相を熱相転移及び光相転移の両相転移過程で示す世界で最初の双液晶性化合物は分子中心に比較的大きな環状電子共役系のトリフェニレンを、またその周辺に棒状液晶性を示す直鎖テトラデシロキシアゾベンゼン部を6個エステル結合を介して結合している。この化合物がある温度範囲で分子の異方的形状が棒状や円盤状に振る舞う相転移では分子のコンフォメーション変化が生じることを想起させる。この化合物の液晶相転移機構の解明のため、作成した配向試料についてSPring-8における高輝度X線を用いた散乱実験を行った。

本年度は、スメクチック相について比較的良好な均一性を有する単一配向ドメインを持つ試料を得ることができ、その散乱パターンを測定し、その解析を実施したところ、高温側で発現するSmA相（棒状液晶相）とその低温側で形成されるコラムナー相（円盤状液晶相）のうち、SmA相ではその層状構造の層内秩序に、弱いながらも分子の中心に位置するトリフェニレン環間でface-to-faceの相互作用の存在が示唆された。SmA相における配向ドメインとそれを冷却することにより得られるCol相の散乱パターンの異方性からこのトリフェニレンートリフェニレン間の相互作用が低温側のCol相（トリフェニレン環同士の積層構造で形成される）形成、即ち、温度低下に伴い減少する分子の運動性のもと、SmA相 Col相の相転移の駆動力となっていることが推測され、カラミチックーディスコチック液晶相転移を示す新たな分子への分子設計指針として重要な知見となる可能性が出てきた（論文投稿中）。

また、相当するアルキル同族体について微量存在する反応中間体の液晶相転移への影響を再検討した。更に、エステル結合の代わりにエーテル結合により結ばれた直鎖ドデシル誘導体はより多様な液晶性を示すことが示唆される結果を得た。

6. キーワード

－ 相互作用 異方的分子間力 コラムナー相 スメクチック相 双液晶性

7. 現在までの進捗状況

区分 (2) おおむね順調に進展している。

理由
かなりてこずったが配向試料がうまく作製できたことによって、SPring-8における高輝度光を用いた短時間露光での計測（試料ダメージが大幅軽減される）が実現でき、精度良く相転移時の分子形状の異方性に関する情報が得られた。

3 版

8. 今後の研究の推進方策

これまでの実験結果の考察から、末端アルキル基の鎖長により分子中心のトリフェニレン環間のface-to-face相互作用が変化することが推測される。この考えから今後は、アルキル同族体についてこれまでと同様の手法を用いた実験、解析を実施し、この推測の妥当性を検証するとともに、Gaussianを用いた分子エネルギーの計算も並行させて実施、分子の化学構造の部分的分子間相互作用とこの双液晶性の発現プロセスとの相関を解明する。これにより、機能材料への展開研究を可能にすると考えられる双液晶性化合物の分子設計論の確立を目指す。また、同時に光による等温相転移としても同じ双液晶性が示されることについても考察を行う。また、アゾベンゼン部とトリフェニレン部の結合基の差による液晶性の違いを調べ、分子設計指針の対応可能な範囲を拡大する方向でエーテル結合系についても同様の研究を行う。また、より多様な液晶相転移を示すエーテル誘導体については液晶等ソフトマターのX線回折法による構造解析で実績のあるフランスのストラスブール材料物理・化学研究所のグループと共同で複雑化の様相を見せる液晶相構造の解明を図るべくコンタクトを始めており、より迅速にかつ正確な詳細解明を実現する方向で研究を実施する。

9. 次年度使用が生じた理由と使用計画

研究補助員の雇用計画が研究代表者の実験室借入準備の遅れで年度内雇用が実現しなかった。また、新型コロナウイルスの問題で発表予定の学会が開催中止（発表要旨に記載の内容は既発表として扱われた）となり予定していた旅費が未使用となっている。研究補助員雇用による研究加速については、新型コロナウイルスの状況にもよるが年度後半に雇用を行い、当該双液晶性化合物の分子配向が制御された液晶状態に関する偏光顕微鏡による光学観察や理論シミュレーションによる分子のエネルギー計算を実施して、次年度の予定されているSPring-8での高輝度光X線散乱測定の結果と総合し、相転移における配向秩序構造変化のメカニズムを明らかにする。これまでの、学会等発表については次年度前半の学会会合は多くが中止となる可能性があるため、次年度末までに開催予定の国際会議を含めた学会等において成果発表を行う。

10. 研究発表（令和元年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yo Shimizu, Koji Kitagawa, Hikari Sanada, Hiroto Nakamura, Hiroki Matsumoto, Ryota Minobe, Daisuke Tanaka, Noboru Ohta, Hiroshi Sekiguchi, Tsuyoshi Kawai and Kingo Uchida
2. 発表標題 Mechanism of Sm - Col Mesophase Transition for a Novel Liquid Crystal Exhibiting Calamitic-Discotic Bimesomorphism
3. 学会等名 9th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水 洋、北川剛史、杉田龍紀、松本宏紀、川原直樹、美濃部亮太、太田 昇、関口博史、河合 壯、内田欣吾
2. 発表標題 カラミチックーディスコチック双液晶性アゾベンゼントリフェニレン誘導体におけるSm-Col相転移のメカニズム
3. 学会等名 2019日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北川剛史、杉田龍紀、松本宏紀、川原直樹、美濃部亮太、太田 昇、関口博史、河合 壯、内田欣吾、清水 洋
2. 発表標題 アゾベンゼンートリフェニレン誘導体：ドデシル同族体におけるエステルからエーテル結合への置換による液晶相転移の変化
3. 学会等名 2019日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 真田ひかり、中村啓人、北川剛史、田中大介、太田 昇、関口博史、河合 壯、内田欣吾、清水 洋
2. 発表標題 カラミチックーディスコチック双液晶性アゾベンゼンートリフェニレン誘導体：短鎖長アルキル同族体におけるSm-Col相転移の高輝度光X線散乱による検討
3. 学会等名 2019日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北川剛史、美濃部亮太、真田ひかり、中村啓人、太田 昇、関口博史、服部陽平、河合 壯、内田欣吾、清水 洋、
2. 発表標題 ロッド状ーディスク状両分子部分からなる液晶性化合物：エーテル基により結合されたアルコキシアゾベンゼンートリフェニレン誘導体の液晶相転移
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 真田ひかり、北川剛史、中村啓人、太田 昇、関口博史、服部陽平、河合 壯、内田欣吾、清水 洋
2. 発表標題 カラミチックーディスコチック双液晶性アルコキシアゾベンゼンートリフェニレンエステル結合体のSmA-Colr液晶相転移メカニズム
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

【研究代表者・所属研究機関控】

日本学術振興会に紙媒体で提出する必要はありません。

3版

〔図書〕 計0件

1 1 . 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件（うち出願0件 / うち取得0件）

1 2 . 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1 3 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

-

1 4 . 備考

-