

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２年度）

			機関番号	1 4 6 0 3
所属研究機関名称 奈良先端科学技術大学院大学				
研究 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

令和元年度は世界初のカラミチック液晶性とディスコチック液晶性を単一化合物種で示すトリフェニレンのヘキサテトラデシロキシアゾベンゼンエステル誘導体についてSmA相とCo1r相間の相転移メカニズムの概要を明らかにしたが、令和２年度は引き続きそのアルキル同族体についても高輝度X線散乱測定により得られた配向試料に関するデータをもとに考察を行い、スメクチック層状構造形成を担うアルコキシアゾベンゼンユニットとカラム構造形成を担うトリフェニレンユニットのそれぞれ分子間相互作用がアルキル鎖長により影響を受けることを明らかにできた。この間、目的化合物の合成中間体であるアゾベンゼン誘導体が極微量存在するだけで（元素分析やNMRスペクトルでは問題ないと判断される精製度のもの）Sm相の形成に大きな影響を及ぼすことが見出され、最終合成物であるエステルのアルキル同族体のさらなる精製を重ね、化合物本来の液晶相転移の観察を可能にした。一方、等温光相転移についても紫外光照射下GI-SAXS法により配向試料の各相の分子配向状態に関するデータを得ることができた。光照射によりアゾベンゼンユニットがtrans-cis異性化を生じることによりスメクチック層状構造において層間周期が変化することが判明、このことが光照射下でのSm相の熱的不安定下の要因であることが示唆された。また、エステル結合をエーテル結合に変えた誘導体の液晶相転移についても配向試料に対して高輝度X線散乱による液晶構造の解明を試み、より屈曲性に富むエーテル結合により、現れる液晶相が多様化すること及び双液晶性の逆転現象が起こる可能性が示唆される結果を得た。本年度の研究成果として重要であるのは従来無視してきたレベルの不純物混入がカラミチックーディスコチック双液晶性ではドラスチックに相転移現象に絡むということで、従来の感覚を越える状況がありうることが見出された点にある。

6．キーワード

$\pi-\pi$ 相互作用 異方的分子間力 カラムナー相 スメクチック相 双液晶性

7．現在までの進捗状況

区分	(3) やや遅れている。
理由	コロナ禍にあって分担研究者との対面打合せが遠のいたこと、本研究に係る学生諸君の実験、討論における動態にも変化が見られ平素の研究実施ベースは鈍化せざるを得なかった。このような状況の中でも今後に着実に影響を与える有益な結果をえることができた。例えば、アルキル同族体では単素数が11から16を合成し、それぞれが冷却時に現れる液晶相としてSmA相があると結論付けたもの（元素分析やNMRのレベルでは精製度の問題なしと判断された試料）の中に ¹ H-NMRスペクトル上で無視しうるレベルの化合物本来のシグナルの近傍に現れる微弱シグナルの有無がこのSmA相の形成に影響を与えることが判明した。合成中間体であるアゾベンゼン誘導体や化学構造上それに類似で相転移にSmA相の発現が見られる誘導体等との2成分系相図を作成、相転移挙動を検討したところ極々微量の合成中間体アゾベンゼンの混入がSmA相の安定性を極度に向上させエナンチオトロピックな液晶相として安定に発現することが明らかになった。このことから、それまでの合成物について全て精製とNMRによる純度再チェックを余儀なくされ随分と時間を費やす結果となったがこの双液晶性がかなり精緻な状況の中で起こる相転移であることを示唆する結果であり、今後のメカニズム解明に大きなヒントを与えるものと考えている。

2 版

8. 今後の研究の推進方策

コロナ禍の状況にも影響を受けられるが、エステル誘導体については、カラミチック液晶相とディスコチックカラムナー液晶相間の相転移について包括的な考察を行い、双液晶性の本質の解明を目指す。また、エステル結合をエーテル結合に変えた同様の化合物に関してもアルキル同族体の液晶性の全貌を明らかにし、カラミチックーディスコチック双液晶性という新たな液晶性化合物におけるカラミチック液晶性ユニットとディスコチック液晶性ユニットのそれぞれの相互作用の変化と相転移の関係を考察し、双液晶性発現の分子設計手法を確立する。加えて、等温光誘起相転移の実態を明らかにし、熱相転移との差異を考察、光応答性材料としての可能性を解明する。

9. 次年度使用が生じた理由と使用計画

令和2年度は、コロナ禍で参加、成果発表予定の国際会議が延期となったほか、国内学会等もオンラインに切り替えての開催になるなどしたことから旅費支出が抑制された。また、研究補助員の確保もコロナ禍で実働性が乏しいとの判断から雇用を見送った。延期された国際会議が次年度に開催されれば参加するとともにコロナ禍の推移次第だが実験補助員の雇用により研究を加速したい。

10. 研究発表（令和2年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 内田欣吾、松本宏紀、西村裕行、川原直樹、北川剛史、真田ひかる、中村啓人、太田 昇、清水 洋	4. 巻 Section A
2. 論文標題 棒状と円盤状の分子形態をもつ液晶分子の熱および光相転移の解析	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA利用研究成果集	6. 最初と最後の頁 40-44
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.18957/rr.9.1.40	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 真田ひかる、中村啓人、北川剛史、田中大介、太田昇、関口博史、河合 壮、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トリフェニレンエステル 結合体のSmA-Co1r 液晶相転移 ～異方性分子間相互作用の効果～
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 北川 剛史、真田 ひかる、中村 啓人、太田 昇、関口 博史、服部 陽平、河合 壮、内田 欣吾、清水 洋
2. 発表標題 トリフェニレン ―アルコキシアゾベンゼンエーテル結合体の液晶相転移挙動
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 真田ひかる、中村啓人、北川剛史、田中 大介、太田 昇、関口博史、河合 壮、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 ―トリフェニレンエステル結合体のSm-CoI 液晶相転移～異方性 分子間相互作用の効果～
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（オンライン）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北川 剛史、真田 ひかる、中村 啓人、太田 昇、関口 博史、服部 陽平、河合 壮、内田欣吾、清水 洋
2. 発表標題 トリフェニレン ―アルコキシアゾベンゼンエーテル結合体の液晶相転移挙動
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（オンライン）
4. 発表年 2021年

〔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

2 版

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

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	ストラスブール材料物理・化学 研究所	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-

1 4 . 備考

-