

導電性カラムナー液晶創製へ向けたディスコチック液晶分子の開発

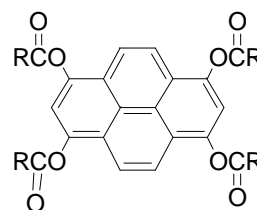
Development of Discotic Liquid Crystalline Compounds for Conductive Columnar Phase

プロジェクト代表者：廣瀬卓司（理工学研究科・教授）

Takuji Hirose (School of Science & Engineering・Prof.)

1 背景と目的

これまで我々は、導電性カラムナー液晶材料の開発を目指して、ピレン誘導体の合成と側鎖構造と熱物性の関係について検討してきた。その結果、PC8, PC9, PC11 のいずれも融点の高い結晶性化合物となり、単独では液晶性を発現しなかった。¹そこで本研究では、更に側鎖の構造を検討すること、およびまずカラムナー液晶相を形成するディスコチック液晶分子の設計指針、液晶相形成のための条件を探ることを目的とした。



PC_n: R = C_nH_{2n+1}
PC_{m,n}: R = CH(C_mH_{2m+1})C_nH_{2n+1}

2 長い直鎖および分岐鎖を導入したピレン誘導体の合成

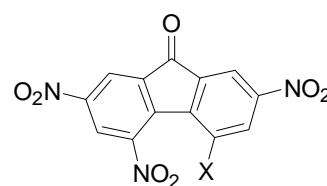
側鎖に長鎖の炭素鎖を導入した PC15 を合成し、熱物性を測定した。しかしながら、約 90 °C (Heating: Cr 97 (47.1 Jg⁻¹) I; Cooling: I 82 (42.0 Jg⁻¹) Cr; ()内は転移エンタルピー)。¹これは、中心構造の相互作用が強く、側鎖の柔軟性を有効に発現させられないためと考えた。そこで、側鎖間の van der Waals 相互作用を高めることで、運動性と粘性への側鎖の影響が高まることを期待して側鎖に分岐鎖を導入した PC3.3, PC2.4, PC4.4, PC3.5, PC5.5, PC4.5 を合成し、その熱挙動を解析した。幾つかの結果を表 1 にまとめてあるように、分岐構造を導入しても単独での液晶相発現は

表 1 PC3.3, PC2.4, PC4.4, PC3.5, PC5.5 の熱物性

| Compound PC _{m-n} | Phase transition temperature (°C) and enthalpy(J g ⁻¹) | | | |
|-------------------------------|--|-----------------|--------------|-----------------|
| | Heating | | Cooling | |
| PC3-3 | Cr 115 (40.5) | Cr 178 (53.7) I | I 175 (52.7) | Cr 71 (38.7) Cr |
| PC2-4 | Cr 141 (31.3) I | | I 136 (30.9) | Cr |
| PC3-5 | Cr 167 (38.1) I | | I 162 (39.4) | Cr |
| PC5-5 | Cr 162 (32.0) I | | I 151 (32.0) | Cr |

3 電荷移動型混合液晶によるカラムナー相の構築

ピレン環の相互作用を弱めるために、電子吸引性のフルオレノン誘導体 TrNF を添加することで、液晶相を発現させられること、あるいは発現する液晶相の構造が変化することが報告されている。そこで、これまで我々が開発したピレン誘導体に対してもフルオレノン誘導体との電荷移動錯体を構築し、液晶性とカラムナー相の発現を目指した。その結果、直鎖を側鎖に有する PC_n は TrNF を添加しても液晶相を発現せず、更に強い電子吸引性を示すフルオレノン誘導体 TeNF を添加すると、電荷移動錯体を形成することでカラムナー液晶性を発現することが



X = H: TrNF
X = NO₂: TeNF

表 2 PC7, PC9, PC11, PC15 –TeNF の熱物性

| | TeNF /mol% | Phase transition temperature (°C) and enthalpy (Jg ⁻¹) | | | |
|------|---------------|--|---|---|--|
| | | Heating | | Cooling | |
| PC7 | 51.1 | Cr 81 (33.8) Col ^h 118 (9.2) I ^h | | I 102 (1.8) Col _h 64 (38.7) Cr | |
| PC9 | 42.7 | Cr 81 (31.6) Col _h 109 (3.7) I | | I 123 (1.7) Col _h 65 (31.8) Cr | |
| PC11 | 33.3 | Cr 80 (38.9) Col _h 102 (3.3) I | I 101 (3.3) Col _h 87 (6.2) Col _h 67 (28.4) Cr | | |
| PC15 | 30.0 | Cr 94 (102.6) Col _h 103 (0.4) I | | I 93 (0.3) Col _h 75 (99.6) Cr | |

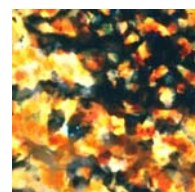


図 1 PC9 –TeNF (42.7%, 122 °C)の Col_h相 (モザイク組織)

明らかになった (表 2, 図 1)。^{1,2}

一方、側鎖に分岐構造を有する PCm-n においては、TrNF,³ TeNF^{1,4} のいずれを添加してもカラムナー液晶性を発現することが明らかになった。PC3-5, PC4-4, PC5-5 について、TrNF との電荷移動錯体系の結果を表 3 と図 2 に、TeNF との錯体系の結果を表 4 と図 3 にまとめた。^{1,3,4}

表 3 PC3-5, PC4-4, PC5-5-TrNF 系の熱物性

| | TrNF /mol% | Phase transition temperature (°C) and enthalpy (Jg ⁻¹) Cooling |
|--------------|---------------|---|
| PC3-5 | 50.2 | I 139 (3.92) Col _{ho} + Col _{hd} 34 (0.61) Cr |
| PC4-4 | 50.1 | I 160 (5.62) Col _{ho} + Col _{hd} 23 (5.62) Cr |
| PC5-5 | 49.9 | I 166 (6.14) Col _{ho} + Col _{hd} 62 (23.66) Cr |

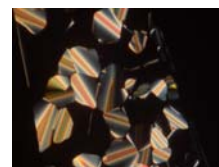


図 2 PC5-5-TrNF (42.8 mol%, 138 °C) の Col_{ho} (モザイク組織)

表 4 PC3-5, PC4-4, PC5-5-TeNF 系の熱物性

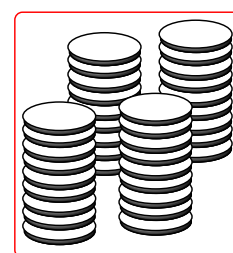
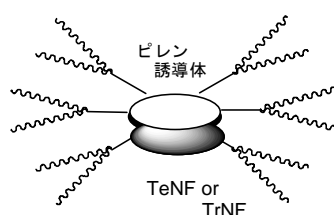
| | TeNF /mol% | Phase transition temperature (°C) and enthalpy (Jg ⁻¹) Cooling |
|--------------|---------------|---|
| PC3-5 | 49.0 | I 127 (3.4) Col _{ho} + Col _{hd} 76 (23.9) Cr |
| PC4-4 | 50.9 | I 161 (5.6) Col _{ho} + Col _{ho} 106 (26.5) Cr |
| PC5-5 | 49.0 | I 154 (3.5) Col _{ho} + Col _{hd} 75 (14.1) Cr |



図 3 PC5-5-TeNF (49.0 mol%, 130 °C) の Col_{hd} (フォーカルコニックファン組織)

ピレン誘導体とフルオレノン誘導体の混合物の UV 測定の結果、新たな吸収スペクトルが見出されることから、混合物が電荷移動錯体を形成していると考えられる。従って、この錯体が積層構造を形成することにより、右下に模式的示したようにカラムナー相が形成されていると思われる。

直鎖構造を有するピレン誘導体からは TeNF によってのみカラムナー相が形成され、分岐構造を有するピレン誘導体は TrNF, TeNF のいずれからともカラムナー相が形成されることから、側鎖が液晶相の安定性に寄与していることが示唆された。更に、混合するフルオレノン誘導体によって発現するカラムナー相の構造が変化することから、側鎖構造のみならず電子受容体及びその構造によってもカラムナー相が制御可能であることも示唆された。



レクタングルカラムナー相

4 まとめと今後の展開

一般的に、電荷移動錯体構造は導電性を示さないとされていることから、今回構築されたカラムナー相の導電性は期待されない。しかし、本研究によって得られたカラムナー相の構築方法に関する知見と、ピレン誘導体の構造設計により導電性を実現できるものと考えている。一方、ピレン誘導体とフルオレノン誘導体の錯体については、その安定な錯形成比及び正確な構造が決定されていない。混合比を変化させた詳細な検討と X 線回折測定等により決定する予定である。

References

1. T. Hirose, *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **451**, 65-74 (2006).
2. 松本梢, 埼玉大学大学院修士論文, 2007.3.
3. 有好広也, 埼玉大学学位論文, 2007.3.
4. 満潮聡美 他, 第 2 回ホストゲスト化学シンポ, P1-40, 2007.5.