

## 《ミニノート》

# トリフルオロメチルベンジル不斉骨格をもつ 強誘電性液晶の絶対構造と自発分極

A relationship between spontaneous polarization and the absolute configuration of a ferroelectric liquid crystalline compound having a trifluoromethylbenzyl asymmetric frame

工学部 応用化学科 青木 良夫、野平 博之

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Yoshio AOKI, Hiroyuki NOHIRA

Abstract : The single-crystal X-ray diffraction analysis of the 1:1 salt of (*R*)-(+)-1-(4-methylphenyl)ethylamine and 4,4,4-trifluoro-3-(4-methoxyphenyl)butanoic acid was carried out, and the absolute configuration of the acid was determined. A ferroelectric liquid crystal (FLC) was synthesized using the acid, a relationship between the structure of the FLC and its spontaneous polarization was discussed.

## 1. 導入

多くの優れた特性を持つ強誘電性液晶 (FLC) は、次世代の平面型表示デバイスの材料として注目されており、近年その実用化も始められている<sup>1-3</sup>。FLCディスプレイの重要な物性の一つである応答時間は、その自発分極 ( $P_s$ ) に大きく依存しており、液晶の粘性が同じであれば、 $P_s$  が大きいほど応答時間の短縮化が可能であることがわかっている。そこで、より大きな  $P_s$  を発現する FLC 材料を開発することを目的として多くの材料が合成されてきている。FLC分子は一般的にFigure 1に示すような構造をもっており、分子中央部にコアと呼ばれる芳香環で構成された堅い部位と、その両端に柔らかいアルキル鎖をもっている。また、強誘電性を発現するためには、分子中に不斉部位をもっていることが必要である。 $P_s$  を大きくするためには、大きな分極構造をもつ不斉部位をできるだけ強固に固定することが必要であり、一般にフッ素などの極性基をコアに近づけることで、 $P_s$  を増大させることができる。

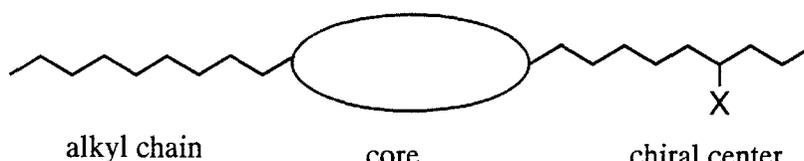


Figure 1 Typical structure of FLC.

FLCのスイッチング過程については、まだ完全にはわかっていないが、ジグザグモデルと呼ばれる簡単なモデルで説明することができる。すなわち、Figure 2のように液晶分子を単純化して、極性基が向いている方向から  $P_s$  の符号を考えるもので、このような考え方から  $P_s$  の符号と液晶の絶対構造が対応していることが経験的に確かめられている。特に、ベンジル位に不斉な極性基をもつ FLC については、この両者にはっきりとした相関性が確かめられており、 $P_s$  の符号を確かめることによってその絶対構造を求めることが可能であり、これは光学活性化合物の簡便な絶対構造決定法となることが報告されている<sup>4</sup>。今回、

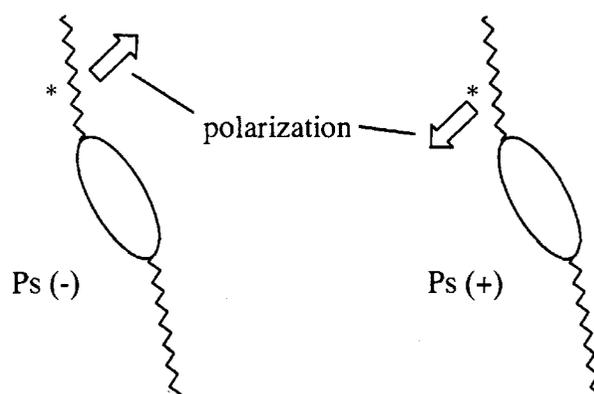


Figure 2 Zigzag-model of FLC molecule.

トリフルオロメチル不斉構造をもつカルボン酸の単結晶X線構造解析からその絶対構造を求め、このカルボン酸から誘導されたFLCのPsの符号について調べたので報告する。

## 2. 実験

比旋光度の符号が(+)である4,4,4-トリフルオロ-3-(4-メトキシフェニル)ブタン酸と(R)-(+) -1-(4-メチルフェニル)エチルアミンの塩を作成し、これを水から数日かけて結晶を成長させた。これを、マックスサイエンス社製MXC3Kにて測定をおこない(CuK $\alpha$ , 50kV, 40mA)、測定データはCRYSTANにて解析をおこなった。また、4,4,4-トリフルオロ-3-(4-メトキシフェニル)ブタン酸から、Figure 3に示す構造をもつ強誘電性液晶を合成し、その物理特性を測定した<sup>5</sup>。

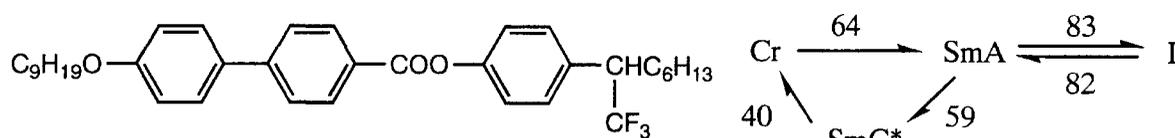


Figure 3 Structural formula of the FLC.

## 3. 結果と考察

単結晶X線構造解析の結果をTable 1に、オルテップ図をFigure 4に示す。

Table 1 Crystallographic data of the salt.

mol formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> NF <sub>3</sub>
mol wt	383
crystal system	Monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub>
a, Å	14.108(2)
b, Å	6.216(1)
c, Å	13.134(2)
V, Å <sup>3</sup>	1045.7(3)
Z	2
Dcalc, g cm <sup>-3</sup>	1.216
radiation (λ, Å)	Cu-Kα, 1.54178
crystal dimens, mm	0.2x0.1x0.1
Rfln (hkl) limits	0<h<17, -7<k<0, -16<l<14
total rflns measured	2337
unique rflns	1847
linear abs coeff, cm <sup>-1</sup>	8.136
rflns used in L.S.	1009
L. S. params	253
R	0.074
Rw	0.069
max peak in final Fourier map, e Å <sup>-3</sup>	0.28
min peak in final Fourier map, e Å <sup>-3</sup>	-0.22

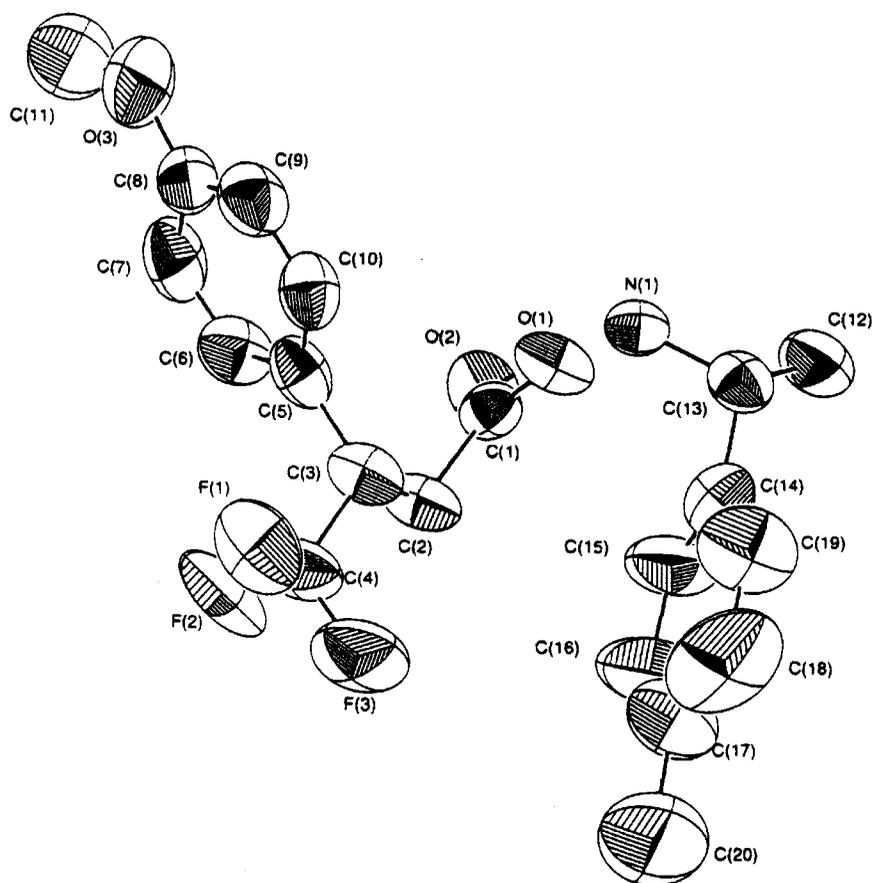


Figure 4 ORTEP view of the salt.

単結晶X線構造解析では、測定点が比較的少ないながら収束し、結晶系は単斜晶系であり空間群は $P2_1$ と1つのらせん軸をもつことがわかった。

解析の結果、4, 4, 4-トリフルオロ-3-(4-メトキシフェニル)ブタン酸は(S) - (+)であることが判明した。(S) - (+) - 4, 4, 4-トリフルオロ-3-(4-メトキシフェニル)ブタン酸から誘導されたFLCのPsを測定したところ、Psの符号は(-)であり、ジグザグモデルから予想される結果と一致した。このことから、ジグザグモデルの有用性が確かめられた。Ps - (-)のFLCは、Figure 5に示すように、紙面上方からの電場に対して左に傾いた配向をとり、逆の電場に対して右に傾いた配向をとる。

液晶分子は液晶相においてさまざまな運動をしており、分子長軸回りにも高速に回転していることがわかっている。しかしながら、ジグザグモデルのような単純な分子構造を想定することによって、Psの極性などの液晶の性質の予測ができることから、液晶分子は完全に自由運動をしているわけではなく、その構造に依存したかなり制約された運動をしていることが考えられる。すなわち、液晶は極めて多数の分子の集合体としてその性質を発現しているが、液晶の分子構造そのものを検討することによっても、そのマクロ構造からの性質を考えることができる。合成されたFLCのPsは最大で約 $100\text{nCcm}^2$ 程度と比較的大きな値を示したが、予想されたほどではなかった。これは、極性基として働いているトリフルオロメチル基の分極の方向が、完全にY軸方向沿ったものでないために、Psの有効な成分として働いている分極(Py)が小さくなっているためと、ベンジル位におけるトリフルオロメチル基の固定の効果が不十分であることが考えられる。さらにすぐれた強誘電性液晶材料を開発するために、ジグザグモデルを有効に利用した分子設計が求められる。

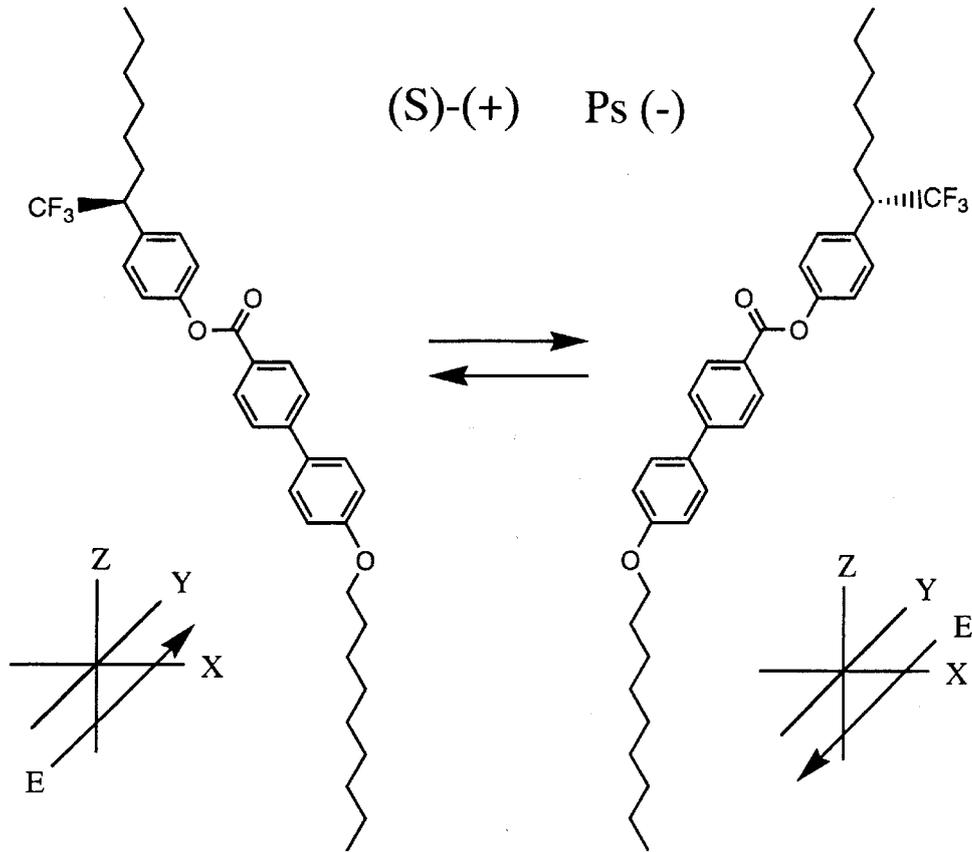


Figure 5 Zigzag-model of the FLC molecule.

#### 4. 文献

- 1) N. A. Clark, and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 899, 1980.
- 2) J. W. Goodby, R. Blinc, N. A. Clark, S. T. Lagerwall, M. A. Osipov, S. A. Pikin, T. Sakurai, K. Yoshino, B. Zeks, *Ferroelectric Liquid Crystal*, 1992, Gordon and Breach Science Publishers.
- 3) P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to liquid crystals*, 1997, Taylor & Francis.
- 4) T. Kusumoto, T. Hiyama, S. Takehara, *Ferroelectrics*, **148**, 153, 1993.
- 5) Y. Aoki and H. Nohira, *Liquid Crystals*, **23**(1), 87-92, 1997.