

低次液晶相を示すビオロゲンの開発

東京理科大学 理学部第二部 化学科 准教授 ^{なか ゆ み こ} 中 裕美子

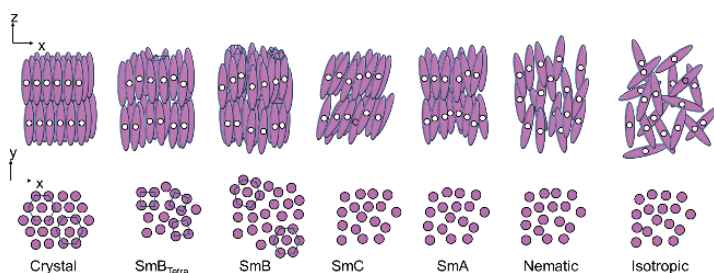
サーモトロピック液晶の分類と液晶分子の特徴

液晶には、ある温度域で液晶相を形成するサーモトロピック液晶と、ある濃度域で液晶相を形成するリオトロピック液晶がある。サーモトロピック液晶相は、結晶相と等方相（液体）の間に出現する熱力学的な安定相であり、その秩序によって液晶相が分類されている【図1】。結晶相は、分子が全方向に対して規則的に並んでいるので三次元の位置秩序を有しており、等方相（液体）は、分子がランダムに存在しているので位置秩序はない。一方、液晶相は、三次元の規則が崩壊した相と捉えることができ、分子がゆらぎをもっていることが特徴である。液晶相のなかで最も等方相に近い低次液晶相は、ネマチック（N）相である。N相は、分子の重心位置がランダムであり、分子の配向秩序のみを有する。N相に次ぐ、低次の液晶相はスメクチック（Sm）A相であり、SmA相では、層構造が形成され、分子の平均的な配向方向（ダイレクター）は層法線方向に対して平行である。SmC相は、SmA相と同じ秩序を有しているが、ダイレクターが層法線方向から傾いている。スメクチックB相（SmB相）では、ダイレクターが層法線に平行で、分子短軸方向に局所的な並進秩序が存在する。通常、SmB相の分子短軸方向には、ヘキサゴナルの規則が観測されるが、テトラゴナルの規則を有するSmB相（SmB_{Tetra}）を示す化合物も報告されている。他にも液晶相は多数知られているので、液晶関連の書籍等を参照されたい。

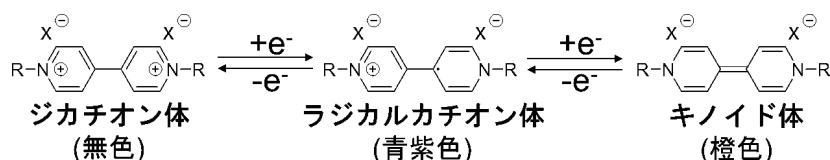
基本的にサーモトロピック液晶相は、異方的な分子で発現する。液晶化合物は、アルキル鎖などの柔軟部位と芳香環などが連なった剛直部位（メソゲン）から

構成されている。棒状分子以外にも、円盤状分子、屈曲型分子、垂鈴型分子、ボウル型分子などが報告されており、とり得る液晶相は分子形状によって変化する。ここでは、最も一般的な棒状液晶（カラムチック液晶）の分子構造と液晶相の関係を紹介する。カラムチック液晶において、芳香環の連結数を増やしていくと、結晶相が安定化され液晶相の発現温度が上昇する傾向がみられる。一方、液晶相の発現温度を低下させたいとき、メソゲンにメチル基などの側方置換基を導入し、分子短軸方向に働くファンデルワールス力などの分子間相互作用を低下させる。カラムチック液晶では、柔軟鎖の長さも重要となる。例えば、シアノビフェニル系の液晶分子では、柔軟鎖が極端に短いとき、液晶相は発現しないが、柔軟鎖がオクチル基より長くなるとスメクチック相が発現しやすくなる。中間鎖長であるペンチル基などでは、ネマチック相が発現することが報告されている。このようにアルキル鎖の長さは、液晶相発現の有無や液晶相の熱的な安定性を変化させる。以上のような傾向から、異方的形状の剛直部位にアルキル鎖などの柔軟部位を結合させると、容易に、液晶相を示す化合物が得られるようにも思えるが、残念ながらそう簡単ではない。官能基の導入など分子の一部の化学構造を変化させるだけで、液晶相が消失することがよくある。設計した分子が液晶相を示すかどうかについては、未だ、合成してみなければわからないのである。

液晶分子ひとつひとつが異方的な形状をしているため、それら分子の配向を一齐に変化させることによって材料の複屈折制御が可能となる。直交した二枚の偏光板の間に、液晶のように複屈折制御可能な材料を置けば、分子の配向変化によって光の透過を制御することができる。電気刺激によって液晶分子の配向制御を行い、バックライトのオンオフ制御しているのが、液晶ディスプレイである。光に対して応答性を示す液晶材料では、ホログラム材料などへの応用も期待されている。このように、応答性、配向性、光学異方性等の液晶の特性を活かして材料展開する際には、応答性に



【図1】液晶相の分類



【図2】 ビオロゲンの酸化還元反応

優れ、欠陥が少なく、高配向度を達成しやすい低次液晶相が、液晶材料として重宝されている。配向膜を塗布したセルに液晶分子を封入し、等方相から冷却することで、液晶分子を一軸配向させることができるため、液晶相の高温側で等方相が出現することも液晶分子に求められる性質のひとつである。

刺激応答性を有するビオロゲン

ビオロゲンとは、ビピリジンの窒素にアルキル基が結合したイオン性分子である。ビオロゲンは、酸化還元反応に伴って色相変化する分子として有名であり、エレクトロクロミックデバイスに使用されている。また、電子受容体として太陽電池や有機電池にも利用されている分子である。ビオロゲンの最安定状態は、無色のジカチオン体であり、一電子還元されると青紫色のラジカルカチオン体、二電子還元されると橙色のキノイド体となる【図2】。興味深いのは、最安定状態であるジカチオン体からラジカルカチオン体への一電子還元反応が紫外光照射でも誘起できることである。筆者らは、このことに注目し、ビオロゲンを液晶材料における光感受性部位として利用できると考えている。なお、ジカチオン体からキノイド体への二電子還元反応は光で誘起できないと報告されている。

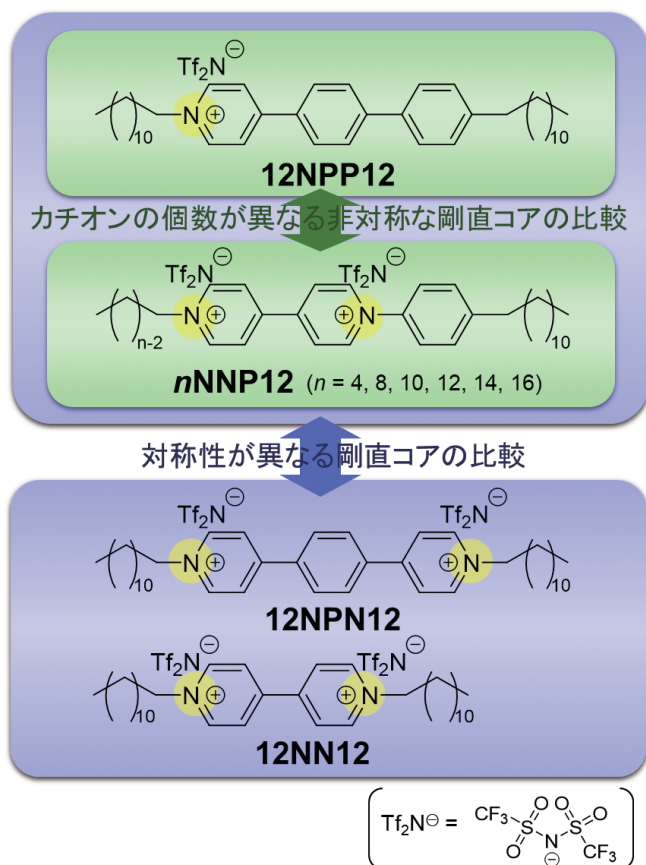
ビオロゲンの液晶性

一般的な液晶分子は、非イオン性分子であるが、イオン性分子でもサーモトロピック液晶相を発現するものがある。イオン性分子の場合、イオン結合部位（親水部位）とその他の疎水部位とのミクロ相分離が、分子の凝集体形成を促進するため、スメクチック相が形成されやすいという特徴がある。また、異方的な剛直部位がないイオン性分子でも液晶相が発現することがあり、イオン性分子がつくる液晶相の形成においては、カチオンとアニオンの組合せも重要となる。イオン性分子であるビオロゲンにおいても、サーモトロピック液晶相の報告がある。ビオロゲンは、一般的な液晶分子のように、剛直部位とアルキル鎖を有しており、そ

の剛直コアに二か所のイオン結合とを有するため、サーモトロピック液晶相を発現する要素は備わっているが、分子の凝集性が高くなり結晶相が安定化されることが懸念点である。ビピリジンを剛直コアとし、ビピリジンの4,4'位にそれぞれ長鎖アルキルを導入したビオロゲン（二環ビオロゲン）が最も単純なビオロゲンであるが、実際に、この二環ビオロゲンにおいて、SmB相という高次液晶相の出現が報告されている。ビピリジンの4,4'位にそれぞれ芳香環を一つずつ結合させた拡張ビオロゲン（四環ビオロゲン）においては、高温領域でSmA相を示すものが報告されているが、液晶相から等方相への相転移温度が分解温度以上となり、等方相が出現しないものも多く、室温で低次液晶相は達成されていなかった。そこで、筆者らは、低次液晶相を低温域で発現するビオロゲンを創製することができれば、ビオロゲンを液晶中の刺激感受性部位として利用できると考え、ビオロゲンの分子構造と液晶相の関係性を調査してきた。本稿では、筆者らが最近報告したビオロゲンの低次液晶相を低温域で発現するための分子設計について紹介する。

低次液晶相の発現を目指したビオロゲンの分子設計¹⁾

応答性を有するビオロゲンの液晶相を低次化、低温化させることを目指して、ビピリジンの4位に一つの芳香環を結合させた三環ビオロゲン（12NNP12）を基軸として研究を展開した【図3】。三環（NNP）を剛直コアとしたのは、 π 共役系が拡張されたビオロゲンで低次液晶相が発現することが報告されているからである。また、12NNP12は、ビピリジン部位を有するため応答性は失われず、二環ビオロゲンより複屈折の増加と吸収帯の長波長シフトが期待されるからである。対アニオンには、柔軟性が高く、二環ビオロゲンにおいて液晶性が発現することが報告されているビストリフルオロメタンスルホニルイミド（ TF_2N^- ）を選択した。液晶相の低次化には、イオン結合が重要な役割を果たすと推測されるので、三環コア中のカチオン（ N^+ ）の個数と位置を変化させたビオロゲン誘導体（12NPP12、



【図 3】 本研究で合成したビオロゲンの化学構造

12NPN12) も準備した【図 3】。ここで、本稿における化合物の省略方法を説明する。N と P はそれぞれピリジン環と芳香環を、数値はアルキル鎖の炭素数を示している。

イオン結合部位が液晶相形成に与える影響

三環コア中のカチオン (N^+) の個数と位置が異なるビオロゲン、もしくはその誘導体である 12NNP12、12NPP12 および 12NPN12 の液晶性の比較からわかってきた【図 4】、剛直コア中のイオン結合部位の効果を紹介する。なお、アルキル鎖長は液晶相の形成に影響を与えることが知られているので、柔軟鎖は全てドデシル基とし、剛直コアの構造のみ変化させている。

12NNP12 は、約 220℃ 以上で等方相、その低温側で SmA 相が出現した。SmA 相の温度領域では、偏光顕微鏡観察において扇状組織が出現し、XRD 測定において層間隔に由来するシャープなピークと分子間隔に由来するブロードピークが確認されている。SmA 相をさらに降温させると、SmC 相と思われる相が出現した。温度調整しながら偏光顕微鏡観察を行うと、リタデーションの変化が観察され、X 線回折測定

においても、分子短軸方向の位置秩序を示すピークは出現していないことから、SmC 相であると判断した。一方、三環コア上のカチオン (N^+) の数を減らした 12NPP12 は、低次の液晶相であるスメクチック A 相を示すが、カチオン位置が異なる 12NPN12 は、高次の液晶相を示すことがわかった。12NPN12 の高次液晶相は珍しい液晶相であり、分子短軸方向にテトラゴナルの規則を有するスメクチック相であった。以上、12NNP12 と 12NPP12 と 12NPN12 の液晶性の比較から、対称コアを有する分子は高次液晶相を示し、非対称コアを有する分子は低次液晶相を示す傾向が見えてきた。これら三環ビオロゲンにおいて、対称コアを有する分子は 12NPN12 のみであるため、三環ビオロゲンと同じ柔軟鎖長と対アニオンを有し、対称コアの二環ビオロゲン 12NN12 を合成し、液晶性を調べたところ、予想通り、高次液晶相であるスメクチック B_{Tetra} 相を示すことが確認された。したがって、イオン結合によって剛直コアの対称性を低下させることによって、液晶相を低次化できることが明らかになった。ビオロゲンは、層構造が形成されやすいため、コア部分の対称性が低下することによって、層を形成する分子短軸方向の規則が乱される結果、液晶相が低次化すると考察している。

液晶相や結晶相の熱的安定性にも、剛直コアの対称性は反映される。イオン結合が二か所の 12NPN12 の等方相—液晶相転移温度 ($T_{\text{Iso-LC}}$) は、イオン結合が一か所の 12NNP12 と 12NPP12 より著しく低い。この傾向は、アゾベンゼンの柔軟鎖にイオン結合部位を導入した際にも見られている。これらの結果から、対アニオンを含めたイオン結合部位が液晶相を熱的に安定化する役割を果たしていることが分かる。結晶相の熱的安定性に関しては、化合物ごとに出現する液晶相と結晶相が異なるために単純な比較が難しいが、三環コアを有する化合物で比較すると、非対称コアである 12NNP12 と 12NPP12 の結晶—液晶相転移温度 ($T_{\text{Cry-LC}}$) が低くなる傾向が見られている。

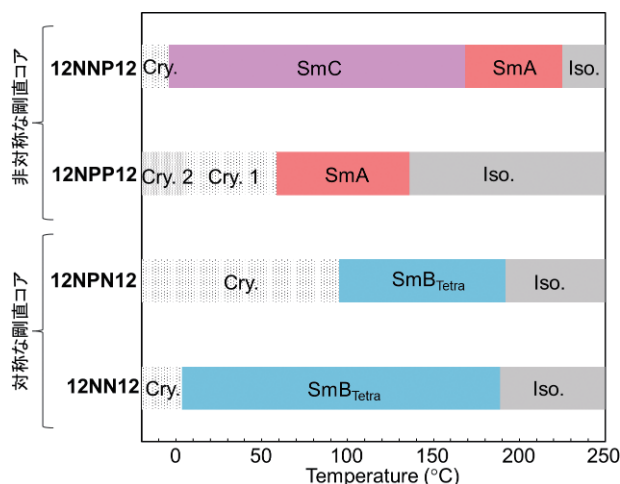
非対称コアを有するビオロゲン nNNP12 におけるアルキル鎖長の影響

NNP コアの芳香環 P に結合しているアルキル鎖長をドデシル基に固定したまま、ピリジン環 N に結合しているアルキル鎖の長さ n を変化させた nNNP12 化合物 ($n=4, 8, 10, 14, 16$) を準備し、アルキル鎖長と液晶性の関連を調査した。ドデシル基以上のアルキ

ル鎖を導入した n NNP12($n=10, 14, 16$) は、12NNP12 と同様、SmA 相と SmC 相を示し、 n を 10 から 16 へと増加させると、 T_{LC-Cry} と T_{Iso-LC} は、いずれも単調に約 50℃ 増加した。アルキル鎖を短くした 8NNP12 では、高次の液晶相のみ出現し、さらに短いアルキル鎖を有する 4NNP12 においては液晶相が出現しない。非イオン性分子がつくる液晶相と同様に、イオン性であるビオロゲンにおいても、液晶相発現の有無や、結晶相と液晶相の熱安定性にアルキル鎖の長さが強く影響を与えていることがわかった。

12NNP12 を用いたメソゲンの 光誘起配向変化挙動²⁾

光応答性分子を、低分子液晶や液晶性高分子に添加もしくは化学的に結合させ、光で液晶分子の配向変化を誘起することができれば、光照射部分の複屈折が変化するので、ホログラム記録材料や光スイッチング材料として利用できる。そこで、合成した 12NNP12 を市販のネマチック液晶に混合し、12NNP12 の光反応をトリガーとして複屈折変化が誘起されるか調査した。ネマチック相を示し、その T_{LC-Iso} が室温よりわずかに高い 4'-ペンチルオキシ-4-シアノビフェニル (5CB) と、5CB よりさらに約 40℃ 高い T_{LC-Iso} を有する 4'-ヘプチルオキシ-4-シアノビフェニル (7OCB) を用いて検討を行った。まず、ビオロゲンがこれらのネマチック液晶と混和していることを熱物性と顕微鏡を用いて確認し、ポリイミド配向膜を用いて、一軸水平配向サンプルを準備した。5CB もしくは 7OCB に 12NNP12 を 2 wt% 混合したサンプルに紫外光を照射すると、いずれの混合物においてもメソゲンの配向変化が誘起された。光照射によるビオロゲンの一電子還元反応の進行は、ビオロゲンの周囲に存在する電子供与体によって左右されるが、5CB に混合したビオロゲンがラジカルカチオン体を生成することが確認されている。したがって、ビオロゲンの光誘起一電子還元反応がトリガーとなり、メソゲンの配向変化が誘起されていると考えている。紫外光照射を止めた後、配向膜に沿ったメソゲンの再配向が誘起されることから、ラジカルカチオン体の生成によるメソゲンの配向秩序の低下と、配向膜によるメソゲンの再配向が競争的に起こっていると推測される。ビオロゲンの光反応による液晶の配向変化は、この報告が初めてである。



【図 4】本研究で合成したビオロゲンの液晶性

おわりに

本稿では、イオン結合部位の個数と導入位置によって剛直コアを非対称化させることで、ビオロゲンの液晶相が低次化できることを報告した。非対称コアを有する n NNP12 の剛直コアに結合しているアルキル鎖長を変化させることによって、非イオン性分子のように相転移温度が制御できることもわかった。非対称コアを有するビオロゲンとネマチック液晶の混合サンプルに紫外光を照射すると、ビオロゲンの光一電子還元反応がトリガーとなり、メソゲンの配向変化が誘起されることを報告した。

棒状コアと柔軟鎖という、一般的な棒状液晶分子に、イオン部位が追加された構造のビオロゲンは、多環コアとイオン結合の存在によって、液晶相が出現しにくい分子構造に思えるが、分子間相互作用を考え分子設計を行うことで液晶相を低次化させることができる。今後、ビオロゲンを基軸とした基礎研究から、機能性材料の創製へと発展させていきたいと考えている。

【参考文献】

- 1) S. Arai, Y. Ohgi, M. Takahashi, K. V. Le, T. Sasaki and Y. Naka, *Mater. Adv.*, 3, 2131–2138 (2022).
- 2) S. Arai, M. Kawahara, K. V. Le, T. Sasaki, and Y. Naka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 756 (1), 27–37 (2022).

