

純有機磁性液晶の液晶温度範囲の拡大

内 田 幸 明*

Expansion of temperature ranges of LC phases of all-organic paramagnetic LC materials

Yoshiaki Uchida*

All-organic paramagnetic liquid crystalline (PLC) materials attract a great deal of attention because of their fascinating properties in externally applied magnetic fields. The motion of PLC droplets at high temperature in a magnetic-field gradient has been reported. However, to use as a carrier in aqueous phase, PLC phases are desired to be stable at room temperature range. We focus on the temperature ranges of the PLC phases, which usually depend on lateral substituents and terminal groups. Here, we report the synthesis of novel PLC nitroxide radical compounds, which are analogues of the previously reported compounds, and the substituent effects on the temperature ranges of the LC phases. They have fluorine and/or hydrogen atoms as the lateral substituents, and alkoxy, alkyl, or cyano groups as the terminal groups. The phase transition behaviors were determined by polarizing microscopy and DSC analysis. To explain the difference of the stability of the PLC phases in terms of the stable conformations, DFT-optimization at B3LYP/6-31G* level was carried out.

1. 緒言

ごく最近、マイクロ流体デバイスを用いたナノリットルサイズの内水相を持つ磁性 W/O/W エマルジョンが報告された[1]。この報告では、酸化鉄ナノ粒子を含む油相を用いた W/O/W エマルジョンを作製し、磁場による内容物の輸送・混合・放出を可能にしている。これによって、W/O/W エマルジョンを用いた多機能性のナノリットル担体の実現されると示唆されている。一方、液晶を油相とする W/O/W エマルジョンは盛んに作製されてきた[2]。液晶は分子配向秩序をもつ流体であり、棒状や円盤状などの分子の形状異方的に起因する巨視的な異方性を有するため、外場に応答して構造を変化させることが知られている。これを利用して、電場によって内部の薬剤の放出を促進することのできる液晶マイクロカプセルが開発されている[3]。

我々は、常磁性のニトロキシドラジカルを含み、液晶性を有する棒状の化合物である純有機常磁性液晶 **1** (図 1)[4]が、液晶状態で水に浮かべることにより磁石に引きつけられる(磁気液晶効果)ことを見出した[5]。酸化鉄ナノ粒子を含む流体の代わりに純有機常磁性液晶を用いれば、①柔軟性・構造可変性、②抗酸化性、③非金属性の三点を特徴とする純有機磁性 W/O/W エマルジョン(PLC マイクロカプセル)が作製可能となる。純有機 PLC マイクロカプセルのシェル部は構造相転移を起こす磁性流体であり、体温程度での構造転移、もしくは磁場印加による構造転移を組み込むことが可能となる。また、ニトロキシドラジカルは糖尿病の治療薬として利用可能な抗酸化剤であるため、酸化されやすい物質の送達を可能にする。さらに、これまでの金属酸化物から成る固体微粒子による担体とは異なり、純有機物であるため、元素戦略的に有利、かつ毒性がないという点が優れている点である。しかし、今のところ、W/O/W エマルジョンを安定に作製するために必要な室温を含む広い温度範囲で液晶相を示す純有機常磁性液晶は合成されていない。

本研究では、そのような純有機常磁性液晶の材料としての応用を可能にするために、室温を含む広い温度範囲で安定な液晶相を示す純有機常磁性液晶の合成を目指して、置換基と液晶相の温度範囲の相関について検討した。具体的には、化合物 **1** の分子構造を元に、図 2 に示す側方置換基 (**X**) と側鎖 (**Y**) に注目して種々の化合物を合成した。

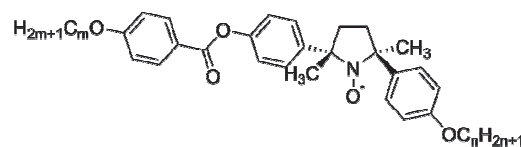


図 1. 化合物 **1** の分子構造

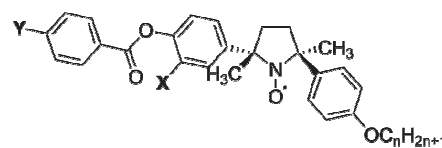


図 2. 本研究で合成を行った化合物の分子構造

2014年3月17日 受理

* 豊田理研スカラー (大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域)

2. 合成

図2のXは水素(H)もしくはフッ素(F)であり、Yはヘプチルオキシ基(OC₇H₁₅)、オクチル基(C₈H₁₇)、シアノ基(CN)のいずれかである。また、右側の側鎖についてはn=8に固定した。これらの組み合わせとして、1(X=H, Y=OC₇H₁₅)、2(X=H, Y=C₈H₁₇)、3(X=H, Y=CN)、4(X=F, Y=CN)、5(X=F, Y=OC₇H₁₅)、6(X=F, Y=C₈H₁₇)の6種類の化合物の合成を行った。それぞれ、置換基の異なる原料を用いて、既に報告されている化合物1の合成法によって合成した。また、これらの化合物はすべてラセミ体として合成した。

3. 置換基効果

合成した化合物は、降温過程ではすべての化合物がネマチック相を発現し、昇温過程でも2を除くすべての化合物がネマチック相を発現した。昇温過程における各化合物のネマチック相の温度範囲を図3に示す。

まず、2については、1の側鎖の酸素原子がメチレン基に置換されただけであるが、2では液晶相が消失した。2の融点は、1の融点(結晶-液晶相転移点)よりも高く、1の透明点(液晶-等方相転移点)よりも非常に低くなっており、2の液晶相が等方相と比べて極端に不安定化したことを示唆している。Gaussian 09 [6] (B3LYP/6-31G*)を用いて分子構造の一部の構造最適化を行ったところ、1では側鎖がベンゼン環と同一平面上に存在する配座が安定であるのに対して、2では側鎖がベンゼン環と同一平面上にない配座が安定であり、分子の平面性の低下が液晶相の消失を引き起こした要因であると考えられる[7]。

また、側方置換基としてフッ素を導入すると液晶相温度範囲の拡大(2 → 6, 3 → 4)および縮小(1 → 5)の両方が確認できた。前者については、フッ素導入によって分子のファンデルワールス力が減少することで、分子のパッキングが妨害され液晶相が安定化されたためだと考えられる[8]。一方、後者については、C-F結合に由来する双極子モーメントが分子短軸方向に誘起され、ニトロキシドラジカルに起因する双極子モーメントと打ち消しあい、誘電異方性が低下することで、液晶相が不安定化したためだと考えられる。以上の結果から、液晶相の安定性には分子の立体構造と双極子モーメントの異方性の両方が大きく影響することが明らかになった。

4. 今後の展望

ここまでの研究において室温域において安定な液晶相を示すニトロキシドラジカル化合物が得られなかったのは、液晶相の安定性が高くなったものの結晶相の安定性も高くなったために、融点の上昇や液晶相の温度範囲の縮小が起こっていることが、主な問題であると考えられる。そこで、今後はこれまでに合成された上記の純有機常磁性液晶を二つ以上組み合わせ、液晶相の安定性はそのままにして、結晶相の不安定化を誘起することができる混合物の作製について検討する。

また、今後の純有機常磁性液晶の展開としては、ナノ・材料の観点からインテリジェントマイクロ構造材料に応用できるのではないかと考えている。つまり、流動性・秩序・磁場応答性が結合して、様々な動きを遠隔操作できる材料として磁場による内容物の輸送・混合・放出に加えて、磁場で光の進む方向をスイッチングすることができる磁場制御光スイッチなどのイノベーション創出を起こす可能性がある。具体的には、以下の3点が期待できる。

1. NO基は抗酸化作用を示すため、DDSの担体として用いることで、通常患部に達する前に酸化されて分解するような薬剤を運ぶことができる磁気誘導DDSが達成できる。
2. 担体に金属元素を用いないため、資源の枯渇の心配が少なく、元素戦略的に望ましい。
3. 有機物等を溶解できる流体であるため、さらに機能を付与できる可能性を持つ。

REFERENCES

- (1) J. S. Sander *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 2582 (2012).
- (2) A. Fernandez-Nieves *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 157801 (2007).
- (3) M. Yoshida *et al.*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **46**, 1749 (2008).
- (4) N. Ikuma *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3577 (2004); R. Tamura *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2872 (2008).
- (5) Y. Uchida *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2950 (2008); Y. Uchida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9746 (2010).
- (6) M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 09, revision A.1; Gaussian, Inc.; Wallingford, CT, (2009).
- (7) L. G. Kuz'mina *et al.*, *Crystallogr. Rep.*, **55**, 786 (2010).
- (8) B. E. Smart, *J. Fluor. Chem.*, **109**, 3 (2001)

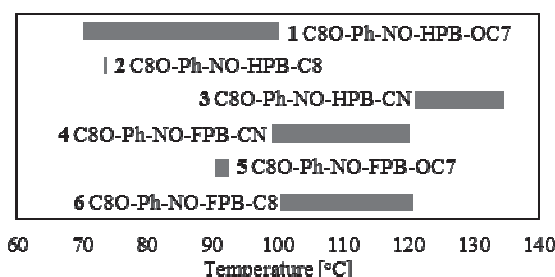


図3. 昇温過程におけるネマチック相の温度範囲