

# 室温付近で液晶性を示す $\pi$ 共役系棒状分子の開発

荒川 優 樹\*

Development of  $\pi$ -conjugated rod-like molecules with room-temperature liquid crystal phases

Yuki ARAKAWA\*

High birefringence ( $\Delta n$ ) Liquid crystalline (LC) molecules have a great deal of attention based on not only their application to conventional liquid crystal displays (LCD)s [1] but also the attempts to be employed to various optical application such as cholesteric (Ch) LC films [2], LC lenses [3], holographic materials [4] and so on. Here, we have synthesized novel sulfur-containing diphenylacetylene-based LC molecules exhibiting room-temperature mesophases for high-birefringence materials, and revealed the role for alkyl chain length in their mesomorphic properties. The phase transition behavior was determined with polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry, and the birefringence was evaluated with the transmittance spectra throughout uniaxially aligned nematic mediums.

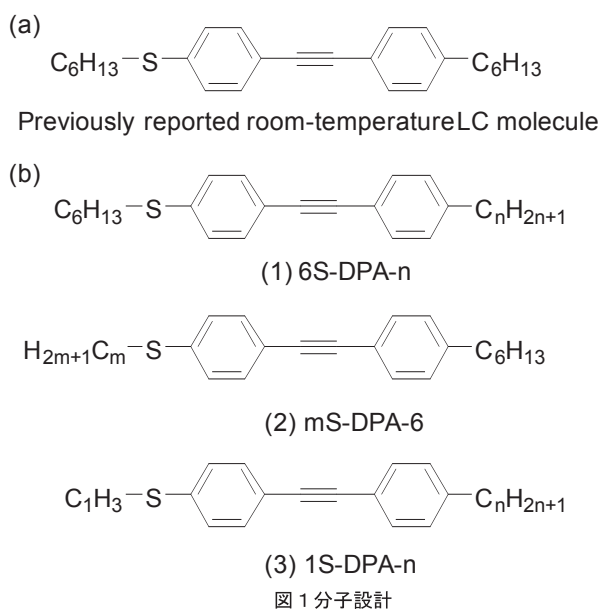
## 1. 緒言

現在、複屈折や誘電率異方性の大きな材料の主な用途は液晶ディスプレイ (LCD) であり、ディスプレイの薄膜化や応答速度の向上、低駆動電圧化に寄与している。一方で近年、様々なアプローチによりその用途は拡張され、連続発振を目指すコレステリック液晶レーザーのホスト液晶材料、可視全域の波長の光の反射を可能とする次世代LCD用反射型素子やメタマテリアル材料など、その応用例は枚挙に暇がない。しかしながら、それらを実現できるような分子の開発は現状では進展していない。その大きな理由として、室温付近にて液晶性を示す  $\pi$  共役系棒状分子の開発が非常に困難であることが挙げられる。複屈折や誘電率異方性はそれぞれ、分子長軸方向と短軸方向の屈折率および誘電率の差を意味する。それら物性の向上は分子長軸方向の  $\pi$  共役系を拡張することにより達成されるため、構造異方性の拡張に伴う相転移温度の向上は避けられない。実際にデバイス化して使用する際には室温にて駆動するため、分子が室温で液晶性を示す必要がある。このような背景から、室温付近にて液晶性を示す  $\pi$  共役系棒状分子の開発は液晶材料開発において重要な課題である。

一方で我々は最近、その大きな分極率により、屈折率や誘電率の向上に有効な置換基であるアルキルチオ基 (-SR) を導入したジフェニルアセチレン誘導体 (図1(a)) が、室温にて高次のスメクチック (Sm) 相を示すことを報告している [5]。本研究ではそれらの知見を基に、室温を含む広い温度範囲で様々な液晶相を発現するための分子設計の確立から、室温にて流動性が高く光学材料に最も重要であるネマチック (N) 相を示し、かつ大きな複屈折を示す新しい液晶材料の開発を目指した。

## 2. 分子設計

前述した様に、我々は図1(a) に示すジフェニルアセチレン系液晶分子のパラ位のへキシルチオ基 (SC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) の反対側のパラ位に分子間引力の小さなへキシル基 (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) を導入した化合物が、降温過程において 43 - 30°C の温度範囲にて Sm 相という層構造を有する液晶相を形成することを見出している。そこで本研究では、アルキル鎖が液晶相に及ぼす影響を明らかにし、室温にて Sm 相から、流動性が高く外場への応答性に優れる光学材料に重要な N 相を形成するための分子設計指針の確立を目的とし、図1(b) に示す3つの誘導体群：(1) SR 基の炭素数を6に固定し、アルキル基の炭素数 (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) が異なる誘導体 (6S-DPA-n)、(2) SR 基の炭素数を変え (C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)、へキシル基に固定した誘導体 (mS-DPA-6)、(3) SR 基



2017年3月16日 受理

\* 豊田理研スカラー

豊橋技術科学大学大学院工学研究科環境・生命工学系

の炭素数を1に固定し、アルキル基の炭素数を変えた誘導体 (1S-DPA-n) を合成し、それらの相転移挙動および複屈折の評価を行った。

### 3. 相転移挙動と光学特性

合成した化合物の相転移挙動は偏光顕微鏡 (POM) 観察および示差走査熱量測定 (DSC) により行った。図2に、アルキルチオ基とアルキル基の炭素数をそれぞれ縦軸および横軸とした相図を示す。化合物群 (1) 6S-DPA-n が示す相転移挙動より、パラ位をヘキシルチオ基に固定した場合、反対側のアルキル基がヘキシル基以上の長鎖アルキル誘導体において高次の Sm 相を形成することが明らかとなった。これは、長鎖アルキル基により結晶状態のパッキングが阻害され、異方性を維持したまま分子の回転運動が可能となり、液晶相が形成したと考えられる。次に、化合物群 (2) mS-DPA-6 は、m=5 を除くすべての誘導体が液晶相を示した。特に m=1, 2 の誘導体はそれぞれ 37.8–31.3°C, 30.6–16.7°C の温度範囲にて目的である N 相を示すことがわかった。また、m=3, 4, 6 の誘導体も室温付近にて Sm 相を示した。化合物群 (3) 1S-DPA-n では、アルキル基の炭素数が5以上の誘導体において室温付近にて N 相を示す傾向が見られた。以上の結果より、アルキルチオ系ジフェニルアセチレン誘導体の液晶相の形成において、アルキルチオ基とは反対側のベンゼン環のパラ位への長鎖アルキル基の導入が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。長鎖アルキル基を導入した上で、アルキルチオ基の炭素数を変えることにより、N 相から Sm 相まで作り分けることが可能となる。また、Sm 相の構造同定のため、6S-DPA-6 の液晶相における広角 X 線回折測定を行った。その結果、小角領域の一次の回折ピークから見積もったスペーシング長が、分子長よりも大きな値となったことから、これら分子は高次の Sm 相において、隣接分子の重心がずれ、反平行的なパッキングを有している可能性が示唆された。

最後に、室温にて N 相を示した 1S-DPA-6 と、そのアルコキシ誘導体 10-DPA-6 の  $\Delta n$  の測定を行った。得られた  $\Delta n$  の波長依存性を図3に示す。その結果、34°C、550 nm において、1S-DPA-6 は  $\Delta n=0.20$ 、10-DPA-6 は  $\Delta n=0.19$  となり、アルキルチオ誘導体の方がアルコキシ誘導体よりも大きな  $\Delta n$  を有することが示された。

### 4. まとめ

アルキルチオ基およびアルキル基を両パラ位に有するジフェニルアセチレン誘導体を合成し、それらの相転移挙動および複屈折の評価を行った。その結果、液晶相の形成には、アルキルチオ基とは反対側のベンゼン環のパラ位の長鎖アルキル基が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。長鎖アルキル基を導入し、アルキルチオ基の炭素数を変えることにより、Sm 相から N 相の形成を作り分けることが可能となる。また、室温にて N 相を示す高複屈折性分子の開発にも成功した。今後の展開として、さらに大きな  $\pi$  共役系分子群におけるアルキル鎖の液晶相形成への効果の追求や、昇温過程でも室温にて液晶相を示す  $\pi$  共役系棒状分子の開発を行う予定である。

### REFERENCES

- (1) J. W. Goodby, *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 1363.
- (2) M. G. CHEE *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**, L437.
- (3) I. M. Syed *et al.*, *Opt. Express*, 2015, **23**, 9911.
- (4) A. Shishido, *Polym. J.*, 2010, **42**, 525.
- (5) Y. Arakawa *et al.*, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 8056.

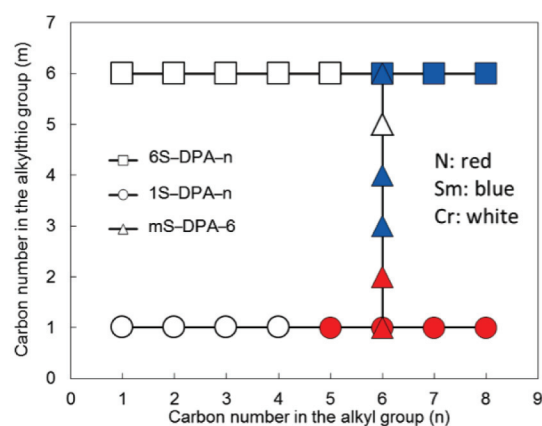


図2. 化合物群 (1), (2), (3) が示す相とアルキルチオ基およびアルキル基のアルキル炭素数の関係

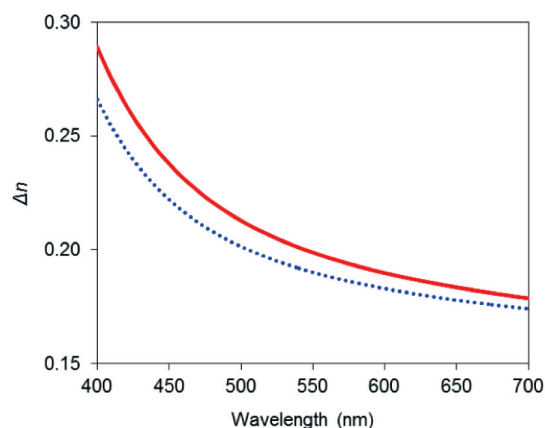


図3. 1S-DPA-6 (赤実線) および 10-DPA-6 (青点線) の複屈折波長依存性