

分子コア配列制御による双連続キュービック液晶相の室温安定化

Room-temperature stabilization of bicontinuous cubic liquid crystalline phases by control of molecular core assembly mode

杓水祥一^{1,*}, 三輪洋平¹, 橋本慧¹, 山村泰久², 齋藤一弥²

¹岐阜大学 工学部 化学・生命工学科, 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1

²筑波大学 数理物質科学系, 〒305-8571 茨城つくば市天王台 1-1-1

Shoichi KUTSUMIZU^{1,*}, Yohei MIWA¹, Kei HASHIMOTO¹, Yasuhisa YAMAMURA²,
and Kazuya SAITO²

¹Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu 501-1193, Japan

²Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8577, Japan

1 はじめに

温度変化の過程で現れる、 $Ia\bar{3}d$ の対称性を持つサーモトロピック双連続キュービック (Cub) 液晶相は、構造対称性だけで見ると、ブロック共重合体やリオトロピック液晶で現れる三次元ネットワーク構造と類似している。しかしながら、その構造形成は、構成分子の分子中央コア部分と末端アルキル鎖のナノ相分離だけで引き起こされるわけではなく、棒状サーモトロピック系の特徴として、ネットワークはコア部分 (図1の青または紫色の部分) の積層ねじれを伴うことがわかってきた [1,2]。積層ねじれに必要な分子形状が末端鎖の熱広がりに依存するため、通常 400 K (130 °C) 以上で形成される。もし液晶状態のまま室温において安定化できると応用上も大きな魅力を生む。構成分子の分子構造と構造発現の関係解明は、材料設計の指針を得るためにも、とても重要である。

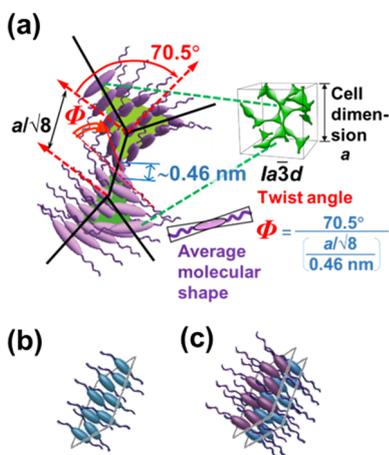


図1 : (a) $Ia\bar{3}d$ の対称性のサーモトロピック双連続キュービック液晶のネットワークがコア部分の積層ねじれにより構成されることを示す図。 Φ はネットワークに沿っての隣り合う分子間 ($\sim 0.46 \text{ nm}$) のねじれ角。(b) コア単層様式と (c) コア二重層様式の模式図; 後者では分子コアの積層が分子長軸方向にずれを持つ。

する積層ねじれには、コア単層とコア二重層の二種類の様式 (図1bとc) が知られており、それらはX線回折強度解析に基づく三次元電子密度マップから知ることができる。本実験課題で得られた成果の一つとして、このコア部分の積層ねじれが、構成分子の分子コアへの側方置換基メチル基の導入により、制御されることを中心に紹介する[3]。

サーモトロピック双連続 Cub 液晶相のネットワーク構造を構成

する積層ねじれには、コア単層とコア二重層の二種類の様式 (図1bとc) が知られており、それらはX線回折強度解析に基づく三次元電子密度マップから知ることができる。本実験課題で得られた成果の一つとして、このコア部分の積層ねじれが、構成分子の分子コアへの側方置換基メチル基の導入により、制御されることを中心に紹介する[3]。

2 実験

放射光回折実験は、物質構造科学研究所 放射光実験施設、小角ステーション BL-6A で行った。試料粉末を自作の真鍮製試料セル (直径 3 mm の孔) もしくは肉薄のガラスキャピラリー (直径 1 ないし 1.5 mm) に詰め、それを市販の加熱炉に配置し、温度制御しつつ、放射光による回折パターンを計測した。

電子密度解析は、得られた回折ピークの強度を読み取り、位相 ϕ を仮定して (体心格子の場合は 0 か π) 得られた構造因子 $F(hkl)$ を用いて計算することで行った。(211)と(220)の位相は π と π とし、それ以外の位相は最大エントロピー法 (MEM) により実測強度とよりよい一致が得られるように最適化した。これらの手法は論文にすでに報告している[1,4]。

3 結果および考察

図2の左側には今回用いた 5 つの試料の化学構造を、右側にはそれぞれの試料の相挙動をまとめた。5 つの試料のうち、1 番上の試料は中心対称性の分子コアを持ち、PB はフェニルベンジルの略である。あとの 4 つは非対称な分子コアであるベンジル-フェニルベンジル B-PB を持つ。5 つの試料の両末端のアルキル鎖の炭素数はすべて 22 で同じである。

5 つの試料はすべて双連続 Cub 相を発現する。 $Ia\bar{3}d$ 相はアキラルな Cub 相、 $I2_3$ 相はキラルな Cub 相[5]である。他の種類の液晶相として、層状構造の

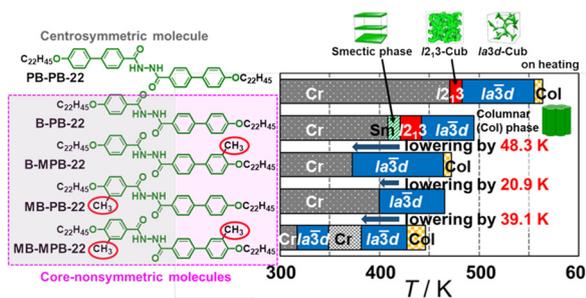


図2：用いた5つの試料の化学構造（左側）とそれらが示す相挙動（右側）。液晶相の名称を示す記号については、本文を参照のこと。

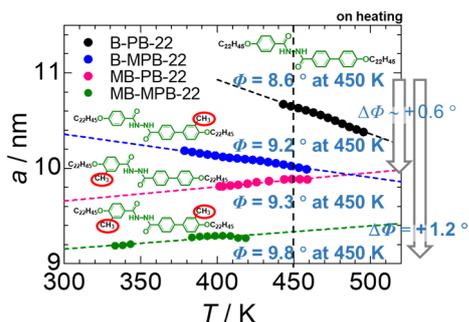


図3：非対称コア分子の $Ia\bar{3}d$ Cub 相の格子定数 (a) の温度依存性と 450 K の温度で規格化した隣り合う分子間のねじれ角 ϕ (求め方は図1参照)。

スメクチック (Sm) 相と分子がカラム状に凝集した構造を持つカラムナー (Col) 相も現れる。

図2の特筆すべき結果を以下に列挙する：① 分子コアの形状が非対称になると、液晶相への転移温度が 62.2 K 低下し、② 非対称コアの側方にメチル基（ベンジル側に付与した場合は MB、フェニルベンジル側に付与した場合は MPB と記す）を付与すると、さらに 20-50 K 低温側にシフトする。③ 非対称コアの B-PB-22 は $Ia\bar{3}d$ 相と $I2,3$ 相の二種類の Cub 相を発現するが、メチル基を付与した際に発現する Cub 相は $Ia\bar{3}d$ 相のみであった。

図3には、非対称コアを持つ4試料の $Ia\bar{3}d$ Cub 相の格子定数 (a) の温度依存性を示した。これら4試料はメチル基を持つか否かを除けば、分子コアも末端鎖も共通である。にもかかわらず異なる格子定数を持つ。このことは、ネットワークに沿っての隣り合う分子間のねじれ角 ϕ が異なることを直接反映している。図3には、図1の方法で評価した 450 K の温度におけるねじれ角 ϕ の値も記載している。B-PB-22 と比較すると、ねじれ角の増加 $\Delta\phi$ は、付与するメチル基の個数に依存していて、2 個付与した MB-MPB-22 の $\Delta\phi$ はメチル基 1 個の場合のほぼ 2 倍である。この結果は、分子コアへのメチル基の導入が隣り合う分子間のねじれ角の増加に直結していることを明瞭に示している。

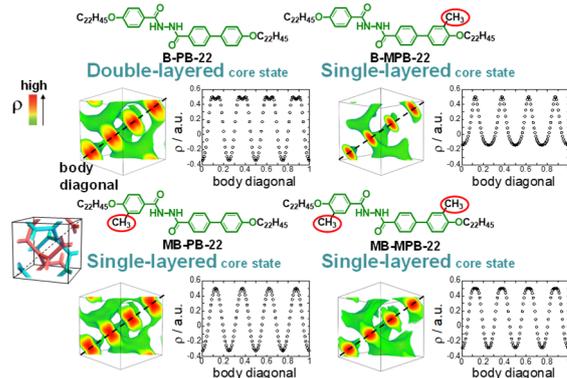


図4：4つの非対称コア分子の $Ia\bar{3}d$ Cub 相の電子密度マップと対対角方向の密度依存性。

図4には、非対称コアを持つ4試料の $Ia\bar{3}d$ Cub 相の電子密度マップを示した。B-PB-22 の分子コアへのメチル基の導入は、コア二重層の積層ねじれ（対対角方向でピークが分裂）をコア単層の様式に変化させていることがわかる。このことが隣り合う分子間のねじれ角 ϕ の増加に寄与していると考えられる。さらに詳細な議論は原論文[3]を参照されたい。

4 まとめ

このように、構成分子の分子コアへのメチル基の導入は、コア部分の積層ねじれの様式変化をもたらし、隣り合う分子間のねじれ角 ϕ を増加させていることがわかった。その結果、格子定数の減少を引き起こし、同時に $Ia\bar{3}d$ Cub 相の発現温度域の低温化をもたらしした。

なお、筆者のグループでは、異なるシロキサン鎖を持つ二成分の混合系の相挙動も検討しており、その系では、分子コアの配列制御のみならず、 $Ia\bar{3}d$ Cub 相の室温安定化を達成している[6]。

謝辞

本研究は PF 実験課題 2019G119 と 2021G573 の成果であり、PF スタッフの献身的なご協力に感謝申し上げます。また研究はグループの学生と行ったものである。科研費（JP20K05619, JP23K04689, JP19K05363, JP24K08348, JP24H01694）の援助も受けた。

参考文献

- [1] Y. Nakazawa, Y. Yamamura, S. Kutsumizu, K. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 094601 (2012). [2] Y. Yamamura, Y. Nakazawa, S. Kutsumizu, K. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 23705 (2019). [3] S. Takebe, N. Isobe, T. Udagawa, Y. Yamamura, K. Saito, Y. Miwa, K. Hashimoto, S. Kutsumizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **27**, 3650 (2025). [4] K. Ozawa, Y. Yamamura, S. Yasuzuka, H. Mori, S. Kutsumizu, K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12179 (2008). [5] T. Oka, Y. Yamamura, S. Kutsumizu, K. Saito, *Soft Matter*, **19**, 1194 (2023). [6] Y. Kawase, S. Kutsumizu, T. Udagawa, Y. Miwa, Y. Yamamura, K. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 19891 (2023).

* kutsumizu.shoichi.x4@f.gifu-u.ac.jp