

ニトロキシドラジカル液晶シェル

(大阪大学大学院基礎工学研究科) 内田 幸明・秋田 拓也・西山 憲和

【はじめに】

金属イオンを含まないにも関わらず常磁性を示す液晶としてニトロキシドラジカル (NR) 液晶が知られている [1]。NR 液晶が磁石に引きつけられることが可能であることが明らかになって以降 [2]、種々の NR 液晶が同様の挙動を示すことが報告されてきた [3]。さらに、疎水性 NR 液体を油相とする Water-in-oil-in-water 二重エマルションを作製すると、磁石によって位置を制御できるほか、NR 液体の抗酸化性により、外部からの過酸化水素の侵入を阻害し、内水相を保護できることが明らかになっている [4]。

我々はこれまでに、種々の NR 液晶の合成と物性に関する研究を行ってきたが、室温域で安定に液晶相を示す NR 液晶は得られていなかった。そこで、分子の配座の安定性に着目して種々の NR 液晶を設計・合成し、室温でキラリネマチック (N*) 相を示す NR 液晶を見出した。今回は、分子配座に着目した分子設計指針と、N*LC 相をシェルとする Water-in-oil-in-water 二重エマルション (NRN*シェル) の作製について報告する。また、作製した NRN*シェルの、三次元全方位フォトニック構造 [5] を持つ磁性担体としての性質についても報告する。

【結果と考察】

NR 部位に隣接するフェニル基のオルト位にフッ素を置換することで融点が低下することがわかった。特に、ラセミ体と比較して光学活性体の融点はフッ素置換によって大幅に減少した。フェニル基と *o*-フルオロフェニル基を持つ NR 化合物について、DFT 計算によりエネルギーの配座依存性を求めたところ、フェニル基と *o*-フルオロフェニル基では、安定配座が大きく異なることがわかった。このことから、キラリティと安定配座の非対称性を付与することで、結晶化が阻害されることが融点の低下には効果的であると考えられる。一方で、NR 部位の嵩高さを緩和する配座が安定化して、平面性・棒状性が保たれたことで透明点の低下が抑えられたと考えられる。これは、嵩高い機能性部位をもつ液晶分子の設計指針として、一般化できる可能性が高い。

融点が最も低い NRN*液晶は流動性を持つものの、粘度が非常に高いため、そのままではマイクロ流体デバイスによるシェルの作製には適さない。そこで、高融点・高粘度の液晶をマイクロカプセル化する手法である ELIXIR 法 [6] を適用したところ、NRN*シェルの作製に初めて成功した。NRN*シェルの反射スペクトル測定により、N*シェルに特有の全方位フォトニック構造 [5] が確認できたほか、NRN*シェルに磁石を近づけたところ、磁石が作り出す磁場勾配によって、NRN*シェルが磁石に引き寄せられることがわかった。

【参考文献】

- [1] N. Ikuma *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3677 (2004).
- [2] Y. Uchida *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2950 (2008).
- [3] Y. Uchida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9746 (2010).
- [4] Y. Uchida *et al.*, *J. Mater. Chem. B*, **2**, 4130 (2014).
- [5] Y. Uchida *et al.*, *Adv. Mater.*, **25**, 3234 (2013).
- [6] T. Akita *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 1303 (2017).