

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655166

研究課題名(和文)ブルー相の温度幅を拡大するC3対称キラルドーピング法の確立

研究課題名(英文)Establishment of C3-symmetric chiral doping method for widening blue phase temperature ranges

研究代表者

岸川 圭希(Kishikawa, Keiki)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40241939

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：次世代高速液晶素子として期待されているブルー相(BP)においては、温度幅拡大することが課題となっている。本研究では、安定なBPを誘起するドーパントのメソゲンの数・配置の調査を行った。1置換、2置換および3置換のベンゼン誘導体(1-6)のHTPは基本的には、コレステリル基の数に比例し、空間配置の効果はそれよりも一桁小さいことが判明した。また、BP誘起に必要なドーパントの量は、コレステリル基の数にほぼ反比例していることが判った。ベンゼンの2置換体では、メタ置換体がオルト置換体よりもBPの温度幅が広く、3置換体では、1,2-, 3-置換体(5)が1,3,5-置換体(6)よりも広いことが見出された。

研究成果の概要(英文)：Blue phases (BPs) have been expected as a next high responsive liquid crystal devices, and widening a BP temperature range is important for its utilization. In this study, we performed the investigation of the number of the mesogens and their spatial arrangement for inducing stable BPs. In the cases of mono-, di-, and tri-substituted benzenes (1-6) possessing cholesteryl groups as the substituents, it was found that the HTP was proportional to the number of its cholesteryl groups and the effectiveness of the arrangement is substantially smaller than that of the number. Further, the amount of the chiral dopant necessary for inducing a BP was inverse-proportional to the number of cholesteryl groups in the molecule. In the di-substituted benzenes, the BP temperature range of the meta-isomer was wider than that of the ortho-isomer. In the tri-substituted benzenes, the BP temperature range of the 1,2,3-trisubstituted isomer was wider than that of the 1,3,5-substituted isomer.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能物性化学

キーワード：液晶 ブルー相 選択反射 ドーパント キラリティ

1. 研究開始当初の背景

(1) ブルー相について学術的背景

液晶相の一つであるネマチック相(N)にキラルなドーパントを添加すると、一方向にねじれを有するキラルネマチック相(N*)を形成する。ねじれを誘起する力が強いキラルドーパントを加えると、等方液体(Iso)とNの間にブルー相(BP)が現れることがある。BPは不安定であり、その温度幅は多くの場合1度未満である。次世代高速液晶素子やレーザー発振材料として期待されているが、温度幅が小さいため、利用できない状況であり、多くの科学者が温度幅の広いBPの実現を目的として研究を続けている。

(2) これまでの研究について

これまで報告されているBPの温度幅拡大の成功例のほとんどは、過冷却状態の安定化である。つまり、一度、液晶性化合物をIso状態とした後に冷却して、BPを発現する方法である。多くは昇温過程での記述がないか、昇温過程での温度幅が狭いものが多い。最も温度幅を広げる有効な方法は添加した高分子モノマーを母液晶のBP状態で重合させる方法である(文献1)。N*液晶にアキラルな分子を加えるタイプのアプローチでは、「くの字」型(ペント型)液晶分子を添加したものが多く(文献2)。キラルな新規液晶分子によるアプローチは、ピナフチル誘導体(文献3)、コレステロール誘導体(文献4)、棒状超分子(文献5)などがある。それぞれ温度幅拡大には有効であるが、有効な低分子の分子構造が明確でなく、一般性がないという欠点がある。

文献1: 菊池ら、*Nature Mater.* 1, 64-68 (2002)

文献2: 例えば、Colesら、*Nature* 436, 997-1000 (2005)

文献3: 吉澤ら、*J. Mater. Chem.* 19, 5759 (2009)

文献4: Yelamaggadら、*J. Mater. Chem.* 19, 2906 (2009)

(文献5) Yangら、*Adv. Mater.* 21 2050 (2009)

2. 研究の目的

本研究では、BPの温度拡大を可能とする添加物の対称性、置換基の空間配置を特定するための研究であり、添加物によるBPの温度拡大の方法論確立を目的としている。具体的には、以下の原理に基づき、BPの温度幅拡大に有効な構造の特定を行う。

N*の不安定化とBPの安定化の原理

N*では、棒状分子が一つの螺旋軸に沿って螺旋構造を有しており、 D_2 対称性を持っている。一方、BP(BP-IとBP-II)は立方晶に属し、 C_3 対称性を持っている。したがって、 C_3 対称のキラルドーパントを添加すれば、 D_2 対称

なN*は不安定化し、BPは安定化すると考えられる。ここで、 $N^* \rightleftharpoons BP \rightleftharpoons Iso$ の転移を示す系に対して、 C_3 対称のキラルドーパントを添加して、 $N^* \rightleftharpoons BP$ の低温への移動と $BP \rightleftharpoons Iso$ の高温への移動が起こり、BPの温度幅が拡大させる。

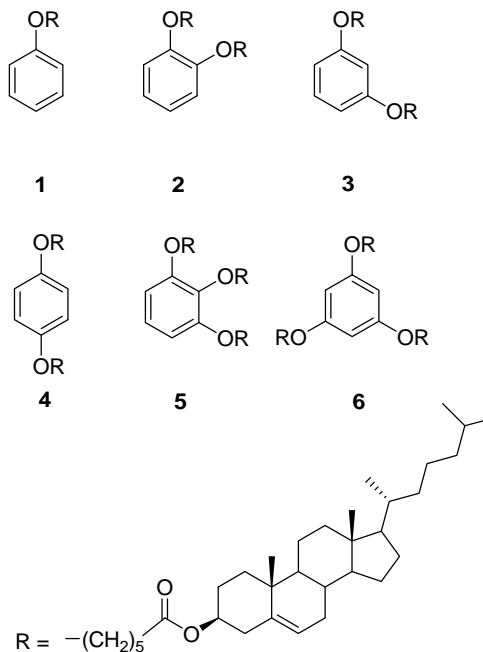
BPの温度幅拡大に有効な構造の特定

キラルな C_3 対称ドーパント化合物を中心に、メソゲン(液晶性を発現するコア部)の数や空間配置が異なるものを合成し、それらのドーパントを添加した際の液晶化合物のBPの温度幅を調査する。これらの結果より、 C_3 対称性がBPの安定性に大きな影響を与えることを確認するとともに、メソゲンの数・配置とBPの安定性についての規則性を導く。

3. 研究の方法

(1) 化合物1-6の合成

以下に示すメソゲンの個数と配置の異なるベンゼン誘導体を合成する。



(2) ネマチック液晶で螺旋誘起力を確認・・・市販のネマチック液晶化合物である5CBを用いて、合成したドーパント化合物の螺旋誘起力を測定する。偏光顕微鏡を用いて、ドーパント化合物を0.1-1%のごく微量添加した試料の螺旋周期に基づく縞模様の間隔(半ピッチ長に相当)の観察を行う。BPはピッチ長700nm以下で発現するとされているので、N*でのピッチ長を比較し、ドーパント添加時のピッチの長さから、BP発現の可能性を判断する。

(3) BP発現に最適な混合比の調査・・・2)の実験でピッチ長が十分に短かったものについては、ドーパント化合物の添加量を増加させながら、BP発現に最適な混合比を調査する。各混合物の転移を、冷却・加熱装置を備

えた偏光顕微鏡で観察する。まず、N*の光学組織を確認し、螺旋の周期模様が肉眼で観測できないくらい小さいことを確認する。次に、等方性液体とN*の転移点付近において、昇温降温を繰り返して観察し、BP特有の選択反射を示す温度範囲、色調、模様の大さ、組織の変化等を目視により調査する。

(4) 高感度顕微分光測定・・・BPの顕微鏡観察において、選択反射の波長を調査する必要があるため、申請者が考案した、反射照明を備えた近紫外光～可視光対応の高感度顕微分光システム(ラムダビジョン社製)(図1)を購入し、波長域 250～900nm で観測を行いたい。この装置を用いて、選択反射ピークを得ることにより、肉眼では見えない暗い組織についても存在を確認し、BPの温度範囲を厳密に測定する。さらに、これらの波長からBPの立方格子定数を算出し、BP-IとBP-IIの判定を行う。また、温度変化によるN*の螺旋ピッチ変化やBPの格子定数変化をグラフ化し、N*の構造変化とBPの構造変化・安定性の相関を調査する。

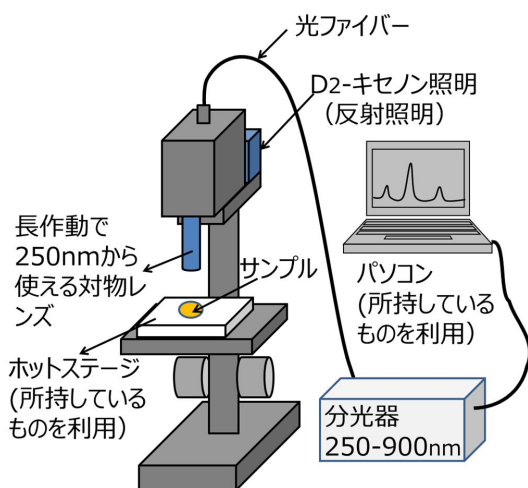


図1 . 高感度顕微分光システム

(5) 示差走査熱量計を用いた熱挙動の観察・・・既知の液晶化合物 5CB に化合物 1 - 6 を添加した BP について、示差走査熱量計を用いた熱挙動の観察を行う。偏光顕微鏡観察で得られた転移点以外でも、転移熱のピークがあるか否かをチェックする。新しいピークがある場合は、再度偏光顕微鏡でその転移点付近を丁寧に観察する。測定で得られた転移温度や液晶温度範囲と分子構造の相関を調べる。

(6) BP を示す分子の立体配座やパッキング様式の調査・・・温度域の広い BP を示す混合物について、計算による最安定構造や 2 次元 X 線回折により、BP や N* の分子の立体配座や配向・充填状態を考え、安定な BP を示す分子の構造と集合状態を推測する。BP の下にある N* についても、螺旋ピッチの温度依存性を

測定し、BP の安定性ととの相関関係を調べる。BP を安定化する分子構造について、複数の仮説を立てる。

(7) BP の温度幅拡大のメカニズムとそれを裏付ける化合物群の設計合成・・・ここまでで得られた結果や、分子構造仮説に基づき、BP の温度幅拡大のメカニズムを考案し、それを裏付ける化合物群を設計合成し、その正当性を示す。それにより、「C₃対称キラルドーパント法」が BP の温度幅拡大に有効であることを確認する。

(8) 研究のまとめ・・・BP の安定化について、液晶分子とドーパント分子の分子構造、分子間相互作用、混合の効果、分子配向などがどのように関わっているかをグラフやモデルにより視覚化し、C₃対称キラルドーパントによる BP の温度幅拡大のメカニズムを確定するとともに、2 年間の研究結果を報告書や投稿論文としてまとめる。

4 . 研究成果

(1) 5CB におけるドーパントの HTP ドーパント 1-6 について、0.5 モル% を 5CB に添加し、くさびセルにて HTP を測定した結果を示した表に示す。HTP は基本的には、コレステリル基の数に比例しているが、同数のものについても僅かな差が生じている。また、2 - 4 のコレステリル基はいずれも 2 つであるが、4 は極めて溶解性が低く、ブルー相を発現するまで濃度を増加することができなかった。

ドーパントの HTP (母液晶: 5CB)

ドーパント	HTP (μm^{-1})
1	10.0
2	18.8
3	19.2
4	17.6
5	30.2
6	33.7

(2) BP 誘起に必要なドーパント量

図2にドーパントにおける HTP と BP 誘起に必要なドーパントの量の関係を示す。この結果は、ドーパントの HTP が大きくなるほど、ドーパントの必要量がほぼ減少していることを示している。さらに、コレステリル基の数を基準に考えると、BP 誘起の必要量は、コ

レステリル基の数にほぼ反比例しているといえる。したがって、BPの誘起には、一定量のコレステリル基が必要であることを示している。

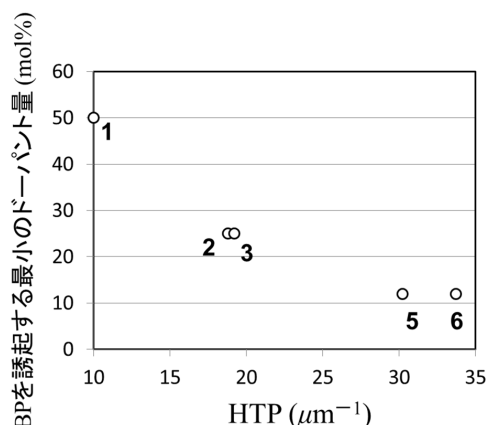


図2 . 各ドーパントの HTP と BP 発現に必要なドーパントの量

(3) ドーパントの添加量と BP の温度幅

図3には、ドーパント2と3における添加量とBPの温度幅を示した。BPの観測される添加量の範囲は同じであるが、3のほうが大きな温度幅を示している。ドーパント2と3はそれぞれ、ベンゼンのオルト置換体とメタ置換体であるので、分子の形状が大きく異なっている。これまで、「くの字」型の分子がBPを安定化することが言われており、同様な理由が考えられる。

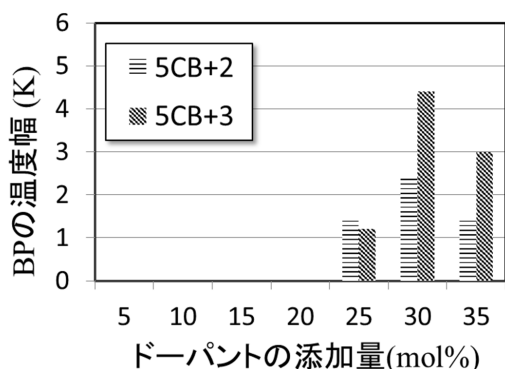


図3 . ドーパント2と3における添加量とBP温度幅の関係

図4には、ドーパント5と6における添加量とBPの温度幅について示した。両者とも同様な範囲でBPを示しているが、14モル%で5のBP温度幅が突出して大きくなっている。また、25モル%以上でも、5はBPを示している。これらから、1, 3, 5-置換体(6)よりも、1, 2, 3-置換体(5)が優位であると考えられる。この結果は予想と異なるが、理由については判明していない。

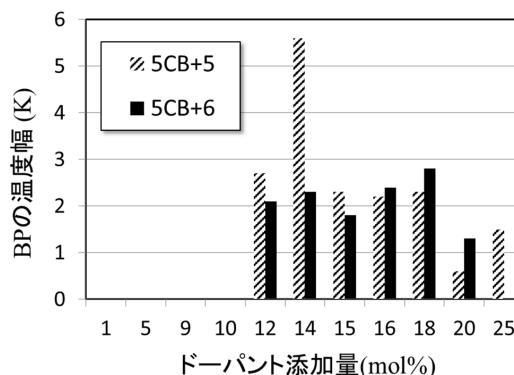


図4 . ドーパント5と6における添加量とBP温度幅の関係

本研究は、既に液晶分野の学術論文誌である「Liquid Crystals」に投稿し、掲載されている。(岸川ら、Liquid Crystals, (2014), 41(6), 839-849) また、本研究と同時期に、2種類の新規 C₂ 対称性キラルドーパントについても、ブルー相の誘起・安定性向上の研究を行い、大きな成果を得ているが、その結果は紙面の都合により近日中に論文として公開する予定である(現在投稿中)。

BPの安定性について、ドーパントの形状やメソゲンの数から、系統的にアプローチした研究はほとんど報告がなく、本研究および新規 C₂ 対称性キラルドーパントの研究で得られた結果は、ブルー相やブルー相を利用したデバイスの研究における今後の発展に寄与するものと思われる。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 12 件)

Michinari Kohri, Yuri Nannichi, Hiroto Kohma, Daisuke Abe, Takashi Kojima, Tatsuo Taniguchi, Keiki Kishikawa, Size control of polydopamine nodules formed on polystyrene particles during dopamine polymerization with carboxylic acid-containing compounds for the fabrication of raspberry-like particles, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2014), 449, 114-120. 査読有
DOI:10.1016/j.colsurfa.2014.02.049

Shigeo Kohmoto, Shingo Sekizawa Shugo Hisamatsu, Hyuma Masu, Takahashi Masahiro, Keiki Kishikawa, Crystal Structures of S-Shaped Phenylenediurea Dibenzoic Acids and Their Cocrystals with Melamine: Unusual Zigzag Tape of H-Bonded Melamine Network, *Crystal Growth & Design* (2014), Ahead of Print. 査読有
DOI:10.1021/cg401754q

Keiki Kishikawa, Tomohiro Watanabe, Michinari Kohri, Tatsuo Taniguchi, Masahiro Takahashi, Shigeo Kohmoto, Effect of the number of chiral mesogenic units and their spatial arrangement in dopant molecules on the stabilisation of blue phases, *Liquid Crystals*, (2014), 41(6), 839-849. 査読有 DOI:10.1080/02678292.2014.885599

Masakatsu Kasuya, Tatsuo Taniguchi, Ryuhei Motokawa, Michinari Kohri, Keiki Kishikawa, Takayuki Nakahira, Quantification of ATRP initiator density on polymer latex particles by fluorescence labeling technique using copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* (2013), 51(19), 4042-4051. 査読有 DOI:10.1002/pola.26800

Masakatsu Kasuya, Tatsuo Taniguchi, Ryuhei Motokawa, Michinari Kohri, Keiki Kishikawa, Takayuki Nakahira, Quantification of ATRP initiator density on polymer latex particles by fluorescence labeling technique using copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* (2013), 51(19), 4042-4051. 査読有 DOI:10.1002/pola.26800

Michinari Kohri, Yoshihiro Shinoda, Hiroto Kohma, Yuri Nannichi, Mitsuaki Yamauchi, Shiki Yagai, Takashi Kojima, Tatsuo Taniguchi, Keiki Kishikawa, Facile Synthesis of Free-Standing Polymer Brush Films Based on a Colorless Polydopamine Thin Layer, *Macromolecular Rapid Communications* (2013), 34(15), 1220-1224. 査読有 DOI:10.1002/marc.201300395

Shugo Hisamatsu, Hyuma Masu, Masahiro Takahashi, Keiki Kishikawa, Shigeo Kohmoto, Conformation-Directed Hydrogen-Bonding in meta-Substituted Aromatic Ureadicarboxylic Acid: A Conformationally Flexible U-Shaped Building Block, *Crystal Growth & Design* (2013), 13(6), 2327-2334. 査読有 DOI:10.1021/cg301878r

Michinari Kohri, Hiroto Kohma, Yoshihiro Shinoda, Mitsuaki Yamauchi, Shiki Yagai, Takashi Kojima, Tatsuo Taniguchi, Keiki Kishikawa, A colorless functional polydopamine thin layer as a basis for polymer capsules, *Polymer Chemistry*

(2013), 4(9), 2696-2702. 査読有 DOI:10.1039/c3py00181d

Keiki Kishikawa, Yuri Haga, Takahiro Inoue, Tomohiro Watanabe, Masahiro Takahashi, Shigeo Kohmoto, Odd-even effect of dopant molecules on clearing temperatures of nematic liquid-crystal phases, *Chemistry Letters* (2012), 41(11), 1465-1467. 査読有 DOI:10.1246/cl.2012.1465

Keiki Kishikawa, Utilization of the Perfluoroarene-Arene Interaction for Stabilization of Liquid Crystal Phases, *Israel Journal of Chemistry* (2012), 52(10), 800-808. 査読有 DOI:10.1002/ijch.201200028

Shigeo Kohmoto, Shinpei Okuyama, Nobuyuki Yokota, Masahiro Takahashi, Keiki Kishikawa, Hyuma Masu, Isao Azumaya, Crystal structure of zwitterionic bisimidazolium sulfonates, *Journal of Molecular Structure* (2012), 1015, 6-11. 査読有 DOI:10.1016/j.molstruc.2012.02.021

Shugo Hisamatsu, Hyuma Masu, Masahiro Takahashi, Keiki Kishikawa, Shigeo Kohmoto, Cocrystals of U-shaped ureadicarboxylic acid with 2-aminopyrimidine and melamine: rhombus-shaped cyclic heterotetramer motifs, *Tetrahedron Letters* (2012), 53(30), 3903-3906. 査読有 DOI:10.1016/j.tetlet.2012.05.065

〔学会発表〕(計 19 件)

(招待講演) 岸川圭希、アキラルな棒状分子へのフッ素フェニル基導入によるネマチック相・スメクチック A 相における二軸性の実現、日本液晶学会フォーラム合同講演会、2013 年 11 月 26 日、大阪産業大学梅田サテライトキャンパス

大坪亮一・高橋正洋・幸本重男・岸川圭希、芳香族置換基導入による強誘電性ラムナー液晶構造の安定化、第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、P8-09、2013 年 10 月 23 日、タワーホール船堀

渡邊友浩・高橋正洋・幸本重男・岸川圭希、ブルー相を発現する酒石酸誘導体キラルドーパント、第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、P8-10、2013 年 10 月 23 日、タワーホール船堀

岸川圭希・齋藤昂秀・高橋正洋・幸本重男、液晶性チオウレアが形成する超構造の解析、2013年日本液晶学会討論会、PA05、2013年9月8日、大阪大学豊中キャンパス

幸本重男・中古知貴・高橋正洋・岸川圭希、アントラセンピリジニウム塩の液晶性及び蛍光特性、2013年日本液晶学会討論会、PA41、2013年9月8日、大阪大学豊中キャンパス

岸川圭希・大坪亮一・高橋正洋・幸本重男、カラム周辺部への芳香族置換基導入による強誘電性柱状液晶構造の安定化、2013年日本液晶学会討論会、PA42、2013年9月8日、大阪大学豊中キャンパス

岸川圭希・渡邊友浩・高橋正洋・幸本重男、酒石酸イミド誘導体キラルドーパントによるブルー相の発現、2013年日本液晶学会討論会、PA44、2013年9月8日、大阪大学豊中キャンパス

岸川圭希・青柳翔太・高橋正洋・幸本重男、棒状とアーチ状の分子配向制御部位を有する高効率キラルドーパントの合成、2013年日本液晶学会討論会、PB03、2013年9月8日、大阪大学豊中キャンパス

岸川圭希・長谷川直史・高橋正洋・幸本重男、種々の末端鎖導入による含フッ素棒状液晶分子の相構造制御、2013年日本液晶学会討論会、PB37、2013年9月8日、大阪大学豊中キャンパス

K. Kishikawa, K. Sato, S. Moriyasu, T. Gogun, M. Takahashi, S. Kohmoto、Realization of high-responsivity and stable macroscopic polarity in ferroelectrically switchable columnar liquid crystal phases、第1回アジア液晶国際会議、2012年12月17日、富士吉田

(依頼講演) 岸川圭希、高速応答と安定性を有する強誘電柱状液晶相の実現、第61回高分子討論会、2012年9月20日、名古屋工業大学

幸本重男・名雪 涼・高橋正洋・岸川圭希、アキラル化合物からの自発的不斉誘起によるキラル液晶の創製、2012年日本液晶学会討論会、PB14、2012年9月5日、千葉大学西千葉キャンパス

幸本重男・晴山和直・高橋正洋・岸川圭

希、ピリジリイミダゾリウム塩の水素結合を用いた超分子型イオン液晶、2012年日本液晶学会討論会、PA15、2012年9月5日、千葉大学西千葉キャンパス

幸本重男・渡辺一平・高橋正洋・岸川圭希、スチルベン骨格を持つカルボン酸誘導体による超分子液晶の構築、2012年日本液晶学会討論会、PA16、2012年9月5日、千葉大学西千葉キャンパス

岸川圭希・大坪亮一・高橋正洋・幸本重男、カラム周辺部への芳香族置換基導入による強誘電性柱状液晶構造の安定化、2012年日本液晶学会討論会、PB16、2012年9月5日、千葉大学西千葉キャンパス

幸本重男・潘 蕊・岸川圭希、両性イオン型液晶分子を利用したリチウムイオン含有イオン液晶への応用、2012年日本液晶学会討論会、PA17、2012年9月5日、千葉大学西千葉キャンパス

岸川圭希・佐藤来・高橋正洋・幸本重男、強誘電性柱状液晶相における分極の制御と安定化、2012年日本液晶学会討論会、PB17、2012年9月5日、千葉大学西千葉キャンパス

岸川圭希・杉山崇明・高橋正洋・幸本重男、ロッド状部位をねじれの位置に有するキラルドーパントを用いたブルー相の発現、2012年日本液晶学会討論会、PA18、2012年9月5日、千葉大学西千葉キャンパス

岸川圭希・渡邊友浩・高橋正洋・幸本重男、キラルメソゲンの空間配置制御によるブルー相の安定化、2012年日本液晶学会討論会、PB18、2012年9月5日、千葉大学西千葉キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸川 圭希 (KISHIKAWA, Keiki)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40241939