

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17886

研究課題名(和文) 光・電場に応答する新規イオン性コレステリック液晶材料の創製

研究課題名(英文) Development of light and electric field-responsive novel ionic cholesteric liquid crystals

研究代表者

キム ユナ (Kim, Yuna)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：00648131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、室温付近から広い温度範囲でネマチック相を示す単一成分のダイマー型イオン性液晶を合成し、次に高いねじり力を持つイオン性キラルアゾベンゼンドープントを合成した。最終的にこの新しいドープントをダイマー型イオン性液晶を含む様々なホスト液晶にドーブし、得られたイオン性コレステリック液晶材料のらせん構造を光照射または電場によりスイッチングできた。すなわち、光や電場に応じて反射波長や反射光の強度を可逆的に制御できる新規イオン性コレステリック液晶の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this project, ionic liquid crystals were synthesized exhibiting nematic phases near the room temperature and over a wide range of temperature. Next, ionic chiral azobenzene dopants with high helical twisting power were synthesized. The ionic cholesteric liquid crystals (CLC) were successfully obtained by doping the ionic chiral azobenzenes in several nematic liquid crystals including the dimer type ionic liquid crystal. The resultant CLC showed facile control of its helical pitch upon both UV/visible light irradiation and electric field, accompanying the switching of reflection colors as well as light scattering (shutter) properties.

研究分野：有機光電材料

キーワード：液晶 キラルドープント 光異性化

### 1. 研究開始当初の背景

イオン性ネマチック液晶相は、イオン性のスメクチックやカラムナー液晶相に比べて粘性が低いため、外部刺激により分子配向やイオン移動の制御が容易にできる長所がある。さらに、キラルドーパントを導入すれば、コレステリック相を発現させることができ、ブロードバンド反射やその反射特性を利用したディスプレイの開発も期待できる。しかし、ネマチック相を発現するイオン性液晶分子を開発することは非常に難しい。これはナノ相分離構造が強く誘起されてしまうからである。そのため、広い温度範囲で安定的にネマチック相を発現し、かつ高いイオン伝導性を有するイオン性ネマチック液晶の開発が求められている。近年、申請者が開発したダイマー型コレステリック液晶材料は、温度および光照射により超分子らせん構造を可逆的にコントロールし、単分子の液晶材料の持つ早いスイッチング速度と、ガラス化による分子の固定化という相反する機能を併せ持つ長所があった(*J. Mater. Chem. C* 2014, 2, 1921)。さらに、申請者は、光に応答して異性化が誘起される「キラルアゾベンゼンドーパント」が、これまで報告された面性キラルのフォトクロミックドーパントの中で最高の初期ねじり力(helical twisting power、HTP)と最大の光スイッチング特性を見せることを見出した(*J. Mater. Chem. C* 2014, 2, 9258)。このドーパントを用いると、非常に低いドーピング濃度で光の三原色全てに対応する反射光を光によってコントロールできた。申請者がこれまでに開発した液晶材料の特性を組み合わせたイオン性コレステリック液晶を創製することから光照射・電圧印加によりコレステリック液晶のらせんピッチ構造を制御できると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、分子パッキングをある程度減少させ、室温から広い温度範囲でネマチック相を発現する単一成分のダイマー型イオン性ネマチック液晶を開発し、次に高いねじり力や光異性化によるねじり力のスイッチング特性を持つイオン性キラルアゾベンゼンドーパントを開発する。最終的にこの新しいドーパントをダイマー型イオン性ネマチック液晶にドーピングし、光照射または電場により迅速にらせん構造をスイッチングできるイオン性コレステリック液晶材料を構築する。

### 3. 研究の方法

1) ネマチック相を発現するイオン性液晶分子を合成する。分子の骨格を分子パッキングを阻害するようにT字型、ベント型にし、棒状のメソゲン部位にフルオロ基を導入し、これらの設計によりメソゲン間の  $\pi-\pi$  interaction が減少し、結晶化が阻害され、スメクチック相の形成が難しくなることが

期待できる。スペーサーやイオン部位の位置も重要であると考えられ、スペーサー長などを様々に変更した一連の誘導体を合成する。それぞれの化合物の液晶性および、イオン伝導度をDSCやACインピーダンスで測定し、理想的なイオン性ネマチック液晶の分子骨格を明らかにする。

2) 申請者が開発した面性キラルドーパント(*J. Mater. Chem. C* 2014, 2, 9258)に、イオン性官能基を導入した新規のイオン性ドーパントを合成する。分子構造内のアゾベンゼンは、光照射により異性化し、大きくその構造を変化させるので、イオン性コレステリック液晶のらせん構造を効率的かつ劇的に変化させることが出来る。様々なイオン性ドーパントを作成し、それぞれの光異性化挙動を調べ、ドーパントとして最適な分子構造を明らかにする。

3) 最終段階として、1)で開発されたネマチックホストに2)のキラルドーパントをドーピングし、バルクで光照射した際のHTPの変化を調べ、光と電場に応答するコレステリック液晶材料を開発する。光情報の可逆的な記録・保存特性を確認し、今後コレステリックディスプレイ、リフレクターなどに活用できるかを詳細に調べる。

### 4. 研究成果

1) 新規イオン性ネマチック液晶の開発とその物性評価

ダイマー型液晶の分子骨格を基に、多様な新規のイオン性ネマチック液晶群を設計・合成した。得られた液晶材料の物性を評価し、本研究に最適なイオン性ネマチック液晶を選定した。分子構造の特徴は、メソゲンを二つ持つ点、導入するイオン性部位や極性基を一つのメソゲンに偏らせている点であり、メソゲン間の  $\pi-\pi$  interaction を減少させ、スメクチック相の形成や結晶化が阻害されるようにした。スペーサーやイオン部位の位置、カウンターイオンの種類も重要であると考えられ、それらを様々に変更した一連の誘導体を合成した。その後、合成した新規のダイマー型ネマチックイオン性液晶材料の物性を偏光顕微鏡観察、DSC測定やX線回折測定により評価した。合成した新規の化合物中で、イオン性官能基を分子中央部に持ち、シアノ基がメソゲンに導入されているベント型分子や、メソゲン部位にフルオロ基を導入した棒状分子でネマチック相の発現が確認できた。特に、メソゲン部位にフルオロ基を導入した化合物は、10°C~75 程度の非常に広い温度範囲でネマチック相を示すことを見出した(図1)。この化合物の溶液及び液晶相でのイオン伝導度をACインピーダンス法で測定した結果、ネマチック相を示す室温では  $7 \times 10^{-6}$  S/cm、等方相を示す80 °Cでは  $1.5 \times 10^{-5}$  S/cmの最大のイオン伝導率を見出した。

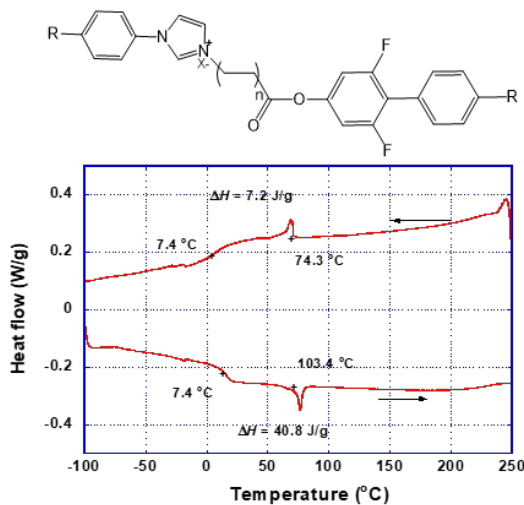


図 1 ダイマー型ネマチックイオン液晶の分子構造や示差走査熱量計による相転移温度の測定結果。

## 2) イオン性のキラルアゾベンゼンドープトの開発

高いねじり力を持つイオン性キラルアゾベンゼンドープトを開発し、それらを前年度に得られた新規イオン液晶を含む様々なホスト液晶にドープしたイオン性コレステリック液晶の物性評価と応用展開を行った。具体的には、まず、ナフタレンとアゾベンゼンからなるシクロファン骨格を用いるイオン性キラルドーパントを開発した。しかし、化合物の合成収率やネマチック液晶との相溶性が低いことが確認されたため、シクロファンユニットの代わりに軸不斉のビスナフタレン部を導入したキラルドーパントを開発した。(図 2)

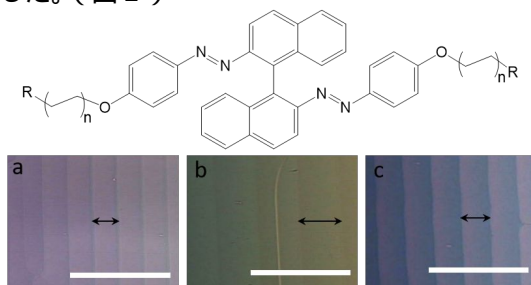


図 2 イオン性キラルアゾベンゼンドープトの分子構造や Cano セルで観察した(a) 初期状態 (b) 紫外線照射 (c) 可視光照射による可逆的ならせん周期の変化。

## 3) イオン性コレステリック液晶材料の物性評価

2)で得られた新規のドーパントは、1)で開発したイオン性ネマチック液晶で相分離せずコレステリック相を発現することに加えて(図 3 g) 紫外光照射でのアゾベンゼン部位の「トランス体→シス体」光異性化により、ねじり力が  $45.0 \mu\text{m}^{-1}$  (図 2 a) から  $25.6 \mu\text{m}^{-1}$  (図 2 b) へ減少した。さらに可視光照射での「シス体→トランス体」光異性化により、ねじり力が  $42.7 \mu\text{m}^{-1}$  (図 2 c) まで回復した。従って、新規イオン性コレステリック液晶材

料は光異性化反応の程度を制御することで良好なねじり力の変化 (43%) や液晶膜の反射色が制御できた。(図 3 a-c) さらに、直流及び交流の電場印加により、らせん周期やテクスチャを制御することができ、RGB を含む反射波長や反射光の強度を可逆的に制御できることを確認した。(図 3 d-f, h) すなわち、光や電場に応じて反射波長や反射光の強度を可逆的に制御できる新規イオン性コレステリック液晶の開発に成功した。

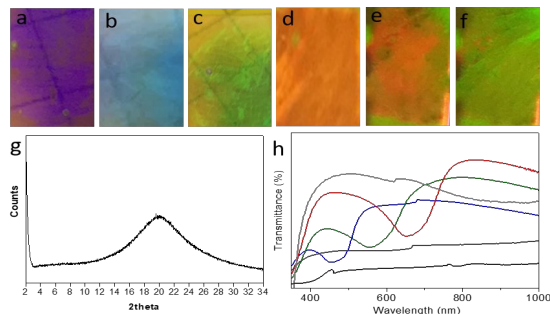


図 3 イオン性コレステリック液晶セルの紫外線照射 (a c) 交流電場印加 (d f) による反射色の変化。(g)イオン性コレステリック液晶混合物の X 線回折パターン。(h) 光照射・電場印加による反射波長や透過度の変調。

## 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 2 件)

1. Y. Kim, M. Frigoli, N. Vanthuyne and N. Tamaoki\*, "A helical naphthopyran dopant for photoresponsive cholesteric liquid crystals" Chem. Commun. 53, 200-203 (2017). DOI コード: 10.1039/C6CC08667E (査読あり)

2. M. Han, M. K. Poduval, H. Shin, N. Tamaoki, T. Park\*, Y. Kim\*, and E. Kim\*, "Programmable dual electrochromism in azine linked conjugated polymer", Opt. Mater. Exp. 7, 2117-2125 (2017). DOI コード: 10.1364/ome.7.002117 (査読あり) (\*Corresponding author)

[学会発表](計 6 件)

1. Y. Kim, M. Han, M. Poduval, T. Park, N. Tamaoki and E. Kim, "An azine linked conjugated polymer for programmable dual electrochromism", 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学船橋キャンパス (2018-03-20)

2. Y. Kim, "Light-driven color and mechanical motion control based on chiral liquid crystals", 2017 RIES-CIS Symposium, Center for Interdisciplinary Science, NCTU, Taiwan (Province of China) (2017-10-27) (招待講演)

3. Y. Kim, "Photoresponsive cholesteric liquid crystals for color and mechanical functions", 81st Prague Meeting on Macromolecules, Prague, Czech Republic

(2017-09-11)

4. Y. Kim, N. Tamaoki, M. Frigoli and N. Vanthuyne, "A helical naphthopyran dopant for photoresponsive cholesteric liquid crystals", 日本化学会第 97 春季年会, 慶応義塾大学 日吉キャンパス, (2017-03-17)

5. Y. Kim and N. Tamaoki, "Photoresponsive Chiral Liquid Crystals for Color and Mechanical Functions" The 17th RIES-HOKUDAI International Symposium, Sapporo, Japan (2016-12-13) (招待有り)

6. Y. Kim, "Azobenzene-based photoswitches for microscopic molecular reorganization within the helical superstructures" The 14th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM 2016) Daejeon, Korea (2016-11-3) (招待有り)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

キム ユナ (KIM Yuna)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号: 00648131