

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 1 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750130

研究課題名(和文) 分子構造によるキラル液晶相の発現機構の解明と高機能化

研究課題名(英文) Breakthrough of formation mechanism and functionalization of chiral liquid crystal phase by molecular structure

研究代表者

樋口 博紀(HIGUCHI, Hiroki)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：50432951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：高いキラリティーを有する高次のナノ構造液晶相(例えばブルー相)は非常にキラリティーに敏感であり、その発現機構は明らかになっていない。キラル分子から液晶分子にどのようにキラリティーを伝達するのか、如何に効率的にキラリティーを伝達するかを理解するために、キラル分子の構造を変化させて検討を行った。種々のキラル分子の構造によって次世代表示素子として期待されるブルー相の安定化や特性の向上、外的刺激による液晶相の相転移など非常に興味深い結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：High order nanostructures liquid crystals with high chirality (for example, blue phases) are exquisitely sensitive to chirality, their formation mechanism are not clear. In order to understand how chirality is transferred from chiral molecules to liquid crystal molecules efficiently and effectively, chiral molecular structures were changed. The critically interesting results such as stabilization and improved properties of blue phases are expected to be next generation display devices and liquid crystal phase transitions by external stimuli were obtained by changing chiral molecular structures.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：キラル液晶 ブルー相 外的刺激応答

1. 研究開始当初の背景

ナノレベルで階層構造の構築、制御は次世代材料の設計における重要な指針となりうるものである。液晶状態は有機分子が向きをそろえ、結晶に匹敵する高い分子配向秩序を保ちながらナノ構造を形成し、さらにはその集合体同士が長距離相互作用することで高次構造を形成する特異な液体状態である。このことから液晶は広く一般に、分子間の認識や協調作用によって一分子単独では実現し得ない複雑な構造と機能をもつ超分子システムのプロトタイプとしても、近年注目が集まっている。

液晶相には、キラリティーの強さによって様々なキラル超構造が存在し、液晶相に誘起されるキラリティーはキラル分子の構造に大きく依存している。しかしながら、液晶相に効率的にキラリティーを誘起するキラル剤の分子構造がどのようなものであるかはほとんど明らかになっていない。

そこで、キラル分子が分子集合体である液晶にどのようにキラリティーを誘起し、ナノ構造体を形成するのかを明らかにするために、キラル剤の分子構造を体系的に変えることで効率のよいキラリティー転写法を確立し、ナノ超構造を有するキラル液晶相の高機能化を目指す発想に至った。

2. 研究の目的

高いキラリティーを有する高次のナノ構造液晶相は非常にキラリティーに敏感であり、その発現機構は明らかになっていない。キラル分子から液晶分子にどのようにキラリティーを伝達するのかを理解し、如何に効率的にキラリティーを伝達するかがキラル液晶相の発現機構の解明に重要であると思われる。そこで光学活性部位としてビナフチル骨格を利用し、キラル分子構造を種々変化させることで体系的に検討し、効率のよいキラリティー転写法の確立を目的とした。導入する官能基の種類や位置によってキラル液晶相の特性向上にとどまらず、さらには外的刺激応答型キラル液晶相を創製し、高機能化を目指した。

3. 研究の方法

高いねじり力が期待されるビナフチル骨格に種々置換基を導入し、キラル分子構造を設計・合成した。合成したキラル剤をネマチック液晶に添加し、誘起されるねじり力をCano ウェッジセル法によって計測した。同時にねじり力の温度依存性についても検討し、ねじり力、温度依存性などをキラル剤の分子設計へフィードバックし最適化を行った。キラル剤をネマチック液晶に高濃度で添加し、ブルー相が発現するかどうかを調査し、この際、高濃度でキラル剤を添加するためホスト液晶との相溶性が問題となるが、この点も分子設計へとフィードバックした。最後に、ブルー相の電気光学特性と光によるキラル液

晶相の次元構造制御を行った。

4. 研究成果

(1) ビナフチル骨格にフッ素置換基を直接導入した誘導体を合成し、検討を行った(図1)。実用で用いられるフッ素系ネマチック液晶に対して、閉環型フッ素系キラル剤は開環型フッ素系キラル剤や他の置換基が導入されたキラル剤に比べて大きなねじり力(Helical Twisting Power: HTP)と高い相溶性を示した(図2)。また、ブルー相の発現に用いられるこれまでのキラル剤よりも閉環型フッ素系ビナフチル誘導体のほうが幅広い温度範囲でブルー相を発現し、閉環型ビナフチル骨格にフッ素置換基を直接導入した誘導体を用いたブルー相の電気光学特性は、従来のキラル剤と比較すると大きな変化は見られなかったが、電場印加時においてはより高速な応答を示した。ブルー相は次世代の表示素子として期待されており、この結果は今後の材料開発に大きく貢献するものであると考えられる。ビナフチル骨格に導入する極性置換基の種類、位置とブルー相の安定化、電気光学特性の相関の解明が今後の課題となる。

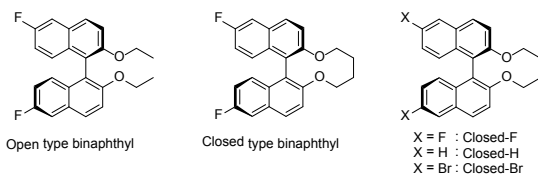


図1 フッ素が導入されたキラル剤と類縁体の分子構造

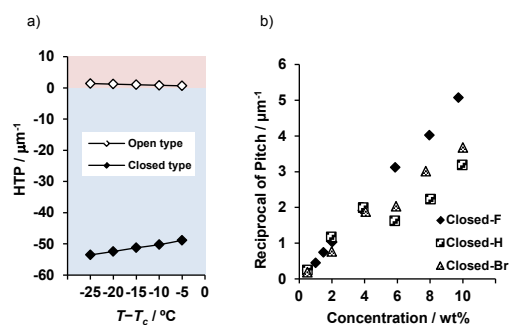
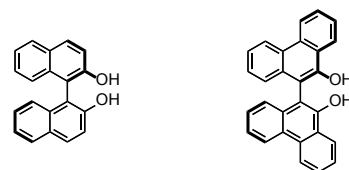


図2 キラル剤の(a)HTPの温度依存性と(b)液晶に誘起されたらせんピッチの逆数の濃度依存性

(2) ビナフチル部分にベンゼン環が縮環したキラル剤の検討を行った(図3)。一般的にビナフトール誘導体が液晶相のらせん構造を誘起する力の大きさ(HTP)は温度の上昇とともに小さくなるが、ビフェナントロールをキラル剤として用いた場合、温度の上昇とともに大きくなった(図4)。これは軸不斉骨格の



(R)-ビナフトール (R)-ビフェナントロール

図3 縮環型キラル剤の分子構造

縮環部分の影響によるものだと考えられる。この結果は非常に稀な場合であり、種々の位置に縮環構造を導入したキラル剤の分子構造を体系的に構築し、キラル分子が液晶相にどのように効率的にキラリティーを伝達するのかが今後の課題になる。

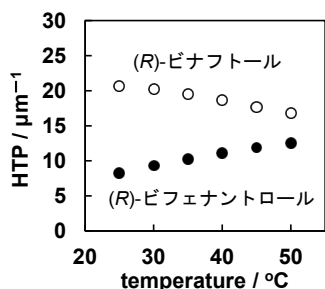


図4 縮環型キラル剤の HTP の温度依存性

(3) 光刺激によって光二量化をおこすアントラセンをキラル剤のピナフチル骨格に導入した誘導体についても検討を行った(図5)。アントラセンキラル誘導体を用いて発現させたブルー相に光照射を行うと、光二量化によってキラル剤の液晶に対する相溶性が低下しブルー相からキラルネマチック相へ相転移した。一方で熱解離を行うことでブルー相へ相転移し、外的刺激によって液晶相転移を制御できた(図6)。ブルー相は可視光波長オーダーの三次元周期構造を有しているため、フォトニクスデバイスへの応用が期待される。また、ブルー相はその特有な三次元構造のため、キラルネマチック相に比べ弾性率 G' が非常に大きくなる。例えば、キラルネマチック相とブルー相の G' の差は約 10 倍程度である。ブルー相とキラルネマチック相の外的刺激による制御は粘弾性を変化させるアクチュエータやフィクスチュア、ダンパなどの新材料への可能性を秘めている。今後はチューナブルフォトニック材料へ応用可能なキラリティー反転を伴うブルー相の開発が課題となる。

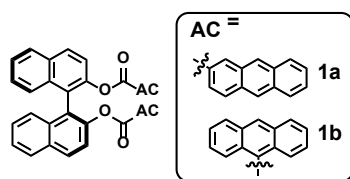


図5 アントラセン部位を有するキラル剤の分子構造

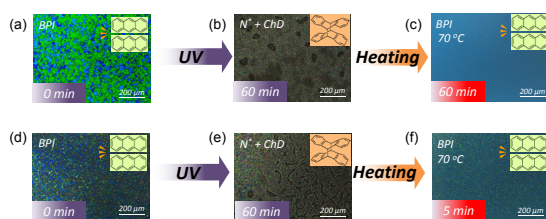


図6 ブルー相とキラルネマチック相の外的刺激による制御の偏光顕微鏡像 (a-c) **1a** を用いた場合 (d-f) **1b** を用いた場合: (a, d) 紫外光照射前 (b, e) 紫外光 (365 nm) 照射後 (c, f) 熱 (160 °C) 処理後

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Kota Kakisaka, Hiroki Higuchi, Yasushi Okumura, and Hirotugu Kikuchi, Novel 6,6'-Difluoro-substituted Binaphthyl Derivatives as Chiral Dopants for Fluorinated Nematic Liquid Crystals, Chem. Lett., 査読有, 43, 2014, 624-625 DOI:10.1246/cl.131169

[学会発表] (計 19 件)

- ① Hiroya Nishikawa, Hiroki Higuchi, Yasushi Okumura, and Hirotugu Kikuchi, Control of reversible photothermal phase transition of chiral liquid crystal by use of chiral dopants with anthracene units, 2013 Kyushu-Seibu/Pusan-Kyeongnam Joint Symposium on High Polymers (16th) and Fibers (14th), 2013年11月9日, Saga, Japan
- ② 西川浩矢, 樋口博紀, 奥村泰志, 菊池裕嗣, 可逆的な二量化部位を導入したキラル剤の合成とキラル液晶の光熱相転移制御, 第 62 回高分子討論会, 2013年9月13日, 金沢大学 角間キャンパス, 金沢
- ③ 西川浩矢, 樋口博紀, 奥村泰志, 菊池裕嗣, アントラセンの光化学反応を活用した外部刺激応答型キラル剤の合成と光熱相転移制御, 2013年日本液晶学会討論会, 2013年9月8日, 大阪大学豊中キャンパス, 豊中
- ④ 樋口博紀, 下田真知子, 奥村泰志, 菊池裕嗣, 高キラリティー誘起力を有する両親媒性キラル剤の開発, 第1回液晶若手勉強会, 2013年7月27日, プラザホテル山麓荘, 仙北
- ⑤ 西川浩矢, 樋口博紀, 奥村泰志, 菊池裕嗣, アントラセン骨格を活用した光-熱応答型キラル剤の合成と光相転移挙動, 第17回液晶化学研究会シンポジウム, 2013年6月13日, 産業技術総合研究所 つくば中央, つくば
- ⑥ Hiroya Nishikawa, Hiroki Higuchi, Yasushi Okumura, and Hirotugu Kikuchi, Synthesis of Chiral Dopants having Anthracene Moiety to Control Phase Transition Behavior of Chiral Liquid Crystals by External Stimuli, The 1st Asian Conference on Liquid Crystals, 2012年12月17日, Fujiyoshida, Japan
- ⑦ Hiroya Nishikawa, Hiroki Higuchi, Yasushi Okumura, and Hirotugu Kikuchi, Synthesis of Chiral Dopants Having Anthracene Moiety to Control Phase Transition Behavior of Chiral Liquid Crystals by External Stimuli,

The 9th SPSJ International Polymer Conference, 2012年12月12日, Kobe, Japan

- ⑧ 柿坂康太, 樋口博紀, 奥村泰志, 菊池裕嗣, 新規フッ素系キラル剤により誘起されたキラル液晶相の特性評価, 第2回ソフトマター研究会, 2012年9月25日, 九州大学 西新プラザ, 福岡
- ⑨ 柿坂康太, 樋口博紀, 奥村泰志, 菊池裕嗣, フッ素系母液晶と新規フッ素系キラル剤により誘起されるブルー相の特性評価, 第61回高分子討論会, 2012年9月19日, 名古屋工業大学, 名古屋
- ⑩ 柿坂康太, 樋口博紀, 奥村泰志, 菊池裕嗣, 新規含フッ素ビナフチル系キラル剤を用いた液晶ブルー相の特性評価, 2012年日本液晶学会討論会, 2012年9月5日, 千葉大学 西千葉キャンパス, 千葉
- ⑪ 柿坂康太, 樋口博紀, 奥村泰志, 菊池裕嗣, 含フッ素ビナフチル系キラル剤のフッ素系液晶中での特性評価, 第16回液晶化学研究会シンポジウム, 2012年5月18日, 横浜国立大学 教育文化ホール, 横浜

[その他]

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K002882/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口 博紀 (HIGUCHI, Hiroki)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：50432951