九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

キラル液晶相の高機能化を指向したキラル添加剤の開発に関する研究

吉澤, 大輔

https://hdl.handle.net/2324/2236271

出版情報：Kyushu University, 2018, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (2)

（様式３）

氏　　名　：吉澤　大輔

論 文 名　：キラル液晶相の高機能化を指向したキラル添加剤の開発に関する研究

区　　分　：甲

論 文 内 容 の 要 旨

代表的な液晶相の一つにネマチック相があり、ネマチック相は分子のダイレクターがおおよそ一方向に向いて配列している。ネマチック相にキラル分子（キラル添加剤）を添加すると、分子配列にらせん構造が誘起されコレステリック相が発現する。コレステリック相に光を入射すると、らせんピッチと同程度の波長の光を強く反射する（選択反射）。このとき、反射される光はらせんの掌性と同じ円偏光のみで、逆の円偏光は透過する。一般に、コレステリック相のらせんピッチは可視光波長程度の長さであるため、コレステリック相は呈色して観察される。この特性を利用して、反射型ディスプレイや波長可変カラーフィルタ、サーモグラフィーなどに応用がされている。また、キラル添加剤としては、軸不斉を持つビナフチル系化合物は大きならせん誘起力を有するため、様々な置換基を持つビナフチル系キラル添加剤に関する研究が報告されている。コレステリック相のらせんピッチは、一般に温度が上昇すると長くなる。これらのため、コレステリック相のらせんピッチの温度依存性を制御するためには、温度上昇に伴いらせんピッチが短くなるキラル添加剤を開発することが望まれている。一方、コレステリック相のピッチが約 500 nm 以下になると、コレステリック相と等方相の間にブルー相（BP）が約 2～3 ℃ の狭い温度範囲で発現する。BP にモノマーを添加し、光重合することで BP の発現温度範囲を 60 ℃ 以上に拡大させた高分子安定化ブルー相（PSBP）は、可視光波長オーダーの三次元周期構造を有し、電場に対してマイクロ秒オーダーの高速な応答を示すため、次世代液晶表示材料として期待されている。しかしながら、PSBP は液晶分子が強くねじれていること、相関長が短いこと、液晶／高分子界面にアンカリング効果が働くこと、などにより駆動電圧が高いという課題がある。PSBP の実用化のためには、駆動電圧を下げることが望まれている。

本論文では、新規ビフェナントレン系キラル添加剤を設計・合成し、分子特性の評価およびらせん誘起特性を評価した。また、温度依存性が極めて小さいコレステリック相を作製した。一方、PSBP の駆動電圧を下げるために、添加するモノマーの分子構造の設計および極性のアセタール側鎖を持つキラル添加剤を設計・合成し、これらを有する PSBP を作製して電気光学特性を評価した研究の成果をまとめた。

第 1 章では、コレステリック相および高分子安定化ブルー相（PSBP）の背景、研究目的、および本論文の構成について述べた。

第 2 章では、コレステリック相のためのビフェナントレン系キラル添加剤の設計・合成および分子特性を評価した。コレステリック相へ添加するキラル添加剤として、これまでにビナフチル誘導体に関する研究が多く報告されている。しかしながら、縮環を拡張した構造を持つビフェナントレン系キラル添加剤に関する研究は非常に少ない。そこで、ビフェナントレン系キラル添加剤を合成し、ネマチック相に添加してらせん誘起特性を評価した。単結晶 X 線構造解析では、9,9’-ビフェナントロールは分子内 CH…π 相互作用により、二面角が約 90º であることが明らかとなった。さらに、円偏光二色性スペクトルの解析では、ビナフチル系キラル添加剤とは大きく異なる Cotton 効果が観測された。また、10,10’位の置換基が水酸基とエトキシ基のときで Cotton

効果の曲線が異なるため、溶液中で互いに異なる立体配座をとることが示唆された。

第3章では、ビフェナントレン系キラル添加剤をネマチック相に添加し、らせん誘起特性を評価した。ビナフチル系キラル添加剤は、昇温に伴いコレステリック相のらせんピッチが長くなることがわかった。これに対して、分子内CH…π相互作用を持つビフェナントレン系キラル添加剤は、昇温に伴いらせんピッチが短くなるという特異的な温度依存性を示した。さらに、負の温度依存性を持つキラル添加剤と混合することにより、温度の依存性が極めて小さいコレステリック相の作製に成功した。

第4章では、高分子安定化ブルー相（PSBP）の駆動電圧を下げるため、極性のアセタール側鎖を有するキラル添加剤を設計・合成し、分子特性を評価した。このキラル添加剤の合成は、3段階反応で全収率は39％であった。次に、分子の極性を評価するため、水への溶解性を調べた。この結果、一般にBPを発現させるために使用されているキラル添加剤であるISO-(6OBA)$_2$と比較すると約2倍溶解度が高いことがわかった。

第5章では、PSBPの液晶／高分子界面を制御するとこによる駆動電圧の低減化を検討した。液晶／高分子界面にはアンカリング効果が働き、駆動電圧が高くなる原因の一つとなっている。添加するキラル添加剤を高分子ネットワーク近傍に凝集させることができれば、高分子近傍の液晶分子の秩序が下がり、等方性液体層が形成される。つまり、バルクの液晶相との界面に潤滑界面が形成され、駆動電圧の低減が期待できる。そこで、高分子ネットワークとキラル添加剤の分子構造に親和性を付与し、PSBPの電気光学特性を評価した。キラル添加剤は、第4章で合成したアセタール側鎖を有するキラル添加剤を使用した。この結果、従来のキラル添加剤ISO-(6OBA)$_2$を有するPSBPの駆動電圧は低下しなかったが、極性官能基を有する高分子ネットワークと親和性の高いアセタール側鎖を有するキラル添加剤を含有するPSBPの駆動電圧は低下することがわかった。また、高分子ネットワークに含まれる極性官能基が多くなると、駆動電圧はさらに下がることがわかった。加えて、駆動電圧の低いPSBPでは、電場を切ったときの緩和時間が遅くなることから、液晶／高分子界面のアンカリングが弱くなっていることが示唆された。これらのことから、極性のアセタール側鎖を有するキラル添加剤が高分子ネットワーク近傍に凝集することで潤滑界面が形成され、駆動電圧が低下することが示唆された。

最後に、第6章では本研究で得られた結果を総括した。