

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	60度のベント角を有する屈曲型メソゲン分子が形成する サーモトロピック液晶
Title(English)	Thermotropic Liquid Crystals of Bent-Shaped Mesogen Molecules with a Bend Angle of 60 °
著者(和文)	李銀雨
Author(English)	Eunwoo Lee
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9755号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:戸木田 雅利,野島 修一,安藤 慎治,石川 謙,川内 進
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9755号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	李 銀雨		指導教員 (主)： 戸木田 雅利
			指導教員 (副)：
			Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Thermotropic Liquid Crystals of Bent-Shaped Mesogen Molecules with a Bend Angle of 60° (60 度のベント角を有する屈曲型メソゲン分子が形成する サーモトロピック液晶)」と題し、英文により書かれ、以下の 6 章より構成されている。

第 1 章「General Introduction (序論)」では、屈曲型メソゲン分子の液晶相挙動について概説した。屈曲型メソゲン分子はベント方向を揃えて層構造を形成してスメクチック液晶を発現する。これらスメクチック液晶は、構成分子がアキラルであるにもかかわらず、極性とキラル性を有することから、屈曲型メソゲン分子に特徴的な液晶相 (バナナ相) として知られ、研究されてきている。バナナ相はベント角 120°の屈曲型メソゲン分子で見られる。ベント角を 60°にすると、棒状メソゲンと同様なスメクチック A、ネマチック液晶が発現する。ところが 1,7-ナフタレンをコアとした屈曲型メソゲン分子は、ベント角が 60°であるにもかかわらずバナナ相を発現する。

第 2 章「Mesomorphic Properties of Bent-Shaped Mesogen Molecules with 2,3-Naphthalene Core (2,3-ナフタレンをコアとする屈曲型メソゲン分子の液晶相挙動)」では、ベント角 60°の屈曲型メソゲンでのバナナ相発現を目的に、コア部を 2,3-ナフタレンに、ウィング部のフェニルベンゾエイトのベンゼン環水素の一部をフッ素に置換した N(2,3)-F1-OC12, N(2,3)-F4-OC12, あるいはウィング部のベンゼン環を 3 つに増やした N(2,3)-long-OC12 を設計、合成し、その液晶相挙動を調査した。その結果、フッ素置換による液晶温度の低下、ウィング部の延長による液晶温度域の拡張が見られた。しかも、液晶種は、カラミチック液晶と同様なスメクチック A、ネマチック相であった。量子化学計算で求められたこれら分子の最安定コンフォメーションは、2 つのウィングが近づき U 字型の形態となっていることが分かった。この U 字型コンフォーマーの長さは X 線回折から求められたスメクチック層厚に対応する。このことは、分子がベント方向を層法線方向に向けて層構造を形成していることを示唆している。

第 3 章「Acute-Angle Bent Molecules Based on a 1,2-Bis(phenylethynyl)benzene Central Core that Form B7 and B2 Phases (B7 と B2 相を形成した 1,2-Bis(phenylethynyl)benzene 中心コアを持つ鋭角ベント角屈曲型メソゲン分子)」では、1,2-ベンゼンを中心コアとし、アセチレン結合を介して 4-(4-(4-n-alkoxybenzoyloxy)phenyliminomethyl)phenyl ウィングと連結させることで明確に 60°のベント角を持たせた V 字型分子 P(1,2)-On (アルキル鎖炭素数 n = 6, 12, 16, 18) を合成し、これらの液晶性を調査した。これらの分子は、降温に伴い、光学的に等方な X 相、反強誘電性 SmC₃P_A 構造を有する B2 相、強誘電性 SmC₃P_F 構造を有し、Sm 層が波打っている B7 相を発現する。60 度のベント角を有する場合でも、極性とキラル性を示すバナナ相が現れることを認めた。

第 4 章「Smectic A-Hexagonal columnar-B7 phase Transition of Acute-Angle Bent-Core Molecules with 1,7-Naphthalene Central Core(1,7-Naphthalene 中心コアを持つ鋭角のベント角を有する屈曲型メソゲン分子での Smectic A-Hexagonal columnar-B7 相転移)」では、1,7-Naphthalene を中心コアとして 60 度のベント角を有し、4-(4-(4-n-alkylthiobenzoyloxy)phenyl iminomethyl)benzoate をウィング、末端チオアルキル鎖とした V 字型分子 N(1,7)-EIE-Sn (n = 16, 18, 20) を合成し、その液晶相転移挙動を調査した。結果、降温に伴い、等方相, SmA, ヘキサゴナル・コラムナー (Col_h)、強誘電性 B7 相が発現した。Col_h 相ではコラム方向の強誘電スイッチングを確認した。SmA 相で分子はベント方向を法線方向に向けている一方、B7 相では層方向に向けていることを、偏光顕微鏡による加減色測定、測定複屈折値と分子複屈折との比較から明らかにした。SmA-Col_h, Col_h-B7 相転移に伴い、分子充填様式が逐次的に変化することを提案した。

第 5 章「Thermotropic Cubic and Tetragonal Phases from Achiral Acute-Angle Bent-shaped Molecules with 1,7-Naphthalene Central Core (1,7-Naphthalene 中心コアを持つ鋭角ベント角屈曲型メソゲン分子が形成するサーモトロピック キュービック相とテトラゴナル相)」では、V 字型分子 N(1,7)-EIE-Sn (n = 6-14) を合成し、液晶相挙動を調査した。結果、N(1,7)-EIE-S6 はモノトロピック Nematic 相を示し、N(1,7)-EIE-S8 は液晶性を示さなかった。N(1,7)-EIE-S12 および N(1,7)-EIE-S14 は B7 と SmA を形成し、これらの中で光学等方性の Dark 相を形成した。X 線散乱により、N(1,7)-EIE-S12 の Dark 相は Pn $\bar{3}$ m の三次元単結晶形のキュービック構造、N(1,7)-EIE-S14 はスポンジ相の構造を有していることが分かった。N(1,7)-EIE-S10 は偏光顕微鏡観察、X 線散乱で P4₂22 のテトラゴナル相であることを確認したが、詳細な構造を解明するに至らなかった。

第 6 章「Conclusion(結論)」では、本論文の内容を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	李 銀雨		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	戸木田 雅利	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The goal in this study is synthesis of new acute angled bent-core molecules with polar structure as seen bent-shaped mesogens and identification of molecular structure to indicate properties of banana mesophase for the bent-shaped mesogens with a bend angle of 60° .

Chapter 2 describes the variety of structures to used effect of substituent, length of side wings and linking group were synthesized by using fluorine lateral substituents of different position and long mesogen wing containing three aromatic rings. As a result, the synthesized structures exhibit Smectic A and nematic phase similar to mesophase with classical calamitic LCs, By result of molecular structure optimization, X-ray investigations and optical measurement, it was suggested that the molecular structures with classical calamitic LC phase formed U-like conformation (very low bent angle).

Chapter 3 described the synthesis and characterization of novel low-angle bent-shaped liquid crystalline molecules based on a 1,2-bis(phenylethynyl)benzene central core form banana smectic phases with a ferroelectric B7-antiferroelectric B2 phase sequence upon cooling. The formation of polar, switchable (anti)ferroelectric banana phases indicates that, despite the low core bend angle of approximately 60° , banana smectic phases are still formed with the bend direction parallel to the layer.

Chapter 4 described the synthesis of N(1,7)-EIE-S_n (n=16-20) with an acute shaped bent-shaped mesogens, consisting of 1,7-naphthalene central core, terminal alkylthio tails, and long side wings in which three phenyl rings are connected to imine and ester linkage, and elucidated the distinct polymorphic phase transition behaviors among an uniaxial smectic A, switchable hexagonal columnar and banana B7 phases.

Chapter 5 described the synthesis and characterization of N(1,7)-EIE-S_n (n=10, 12 and 14). As a result, their molecules formed mysterious optical isotropic dark phase and optical anisotropic three-dimensional mesophase as well as ferroelectric undulation smectic phase depend on the terminal alkyl chain length.

Finally Chapter 6, I tentatively conclude by understand a relationship between the ultimate molecular shape and the formation of mesophase in acute-angle mesogen.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).