

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)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

Thesis Summary

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分 博士 野) : Academic Degree Requested	Doctor of (工学)
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)	

論文題目 : 「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)」

本論文は英文により書かれ、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の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、強誘電 (反強誘電) 性を示したり、キラル性を示したりする。これらスメクチック液晶は、屈曲型メソゲン分子に特徴的な液晶相 (バナナ (B) 相) として知られ、1996 年に渡辺らにより報告されて以来、液晶科学のホットトピックとなり、世界的に活発に研究されてきている。屈曲型メソゲン分子は、ベンゼン環やナフタレン環のコアに 2 つの棒状ウィングが結合したメソゲンを有する。バナナ相はベンゼン環の 1,3 位にウィングを結合した分子などベント角 120°の屈曲型メソゲン分子で見られる一方、ベンゼン環の 1,2 位にウィングを結合した分子などベント角が 60°の分子では、棒状メソゲンと同様なスメクチック A (SmA)、ネマチック (N) 液晶が発現するとされてきた。渡辺らは 1,7-ナフタレンをコアとした屈曲型メソゲン分子が、ベント角が 60°であるにもかかわらず B 相を発現することを見出している。

第 2 章「Mesomorphic Properties of Bent-Shaped Mesogen Molecules with 2,3-Naphtalene 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、ナフタレン環の 2,3 位にウィングが結合した、ベント角 60°の液晶相挙動について検討した。2,3-ナフタレンをコア、フェニルベンゾエイトをウィングとする屈曲型メソゲン分子に関しては、2009~2012 年に Choi らによる強誘電スイッチング挙動と、Ros らによる棒状分子と類似のスメクチック液晶の発現の、相反する報告が存在する。本研究では、2,3-ナフタレンをコアとするベント角 60°の屈曲型メソゲン分子の液晶相挙動を再検討すべく、ウィング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、合成した。結果、フッ素置換による液晶温度の低下、ウィングの延長による液晶温度域の拡張が見られるものの、液晶種は、カラミチック液晶と同様な SmA, N 相であった。量子化学計算により、これら分子の最安定コンフォメーションを検討したところ、2 つのウィングが近づき U 字型形態となっていることが分かった。この U 字型コンフォマーの長さは 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。以上から、オールトランスコンフォメーションが

ベント角 60°の屈曲型メソゲン分子でも、最安定構造が U 字型メソゲンであると、B 相を形成せず、カラミチック液晶と類似の液晶相挙動をとることを示した。

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 相を形成する 1,2-bis(phenylethynyl)benzene をコアとする鋭角ベント角屈曲型メソゲン分子)」では、1,2-bis(phenylethynyl)benzene コアに 4-(4-(4-n-alkoxybenzoyloxy)phenyliminomethyl)phenyl ウィングが連結した 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。量子化学計算で、P(1,2)-On がベント角 60°の最安定構造をとる V 字型分子であることを確認した。P(1,2)-On は、降温に伴い、光学的に等方な X 相, SmC_sP_A 構造を有する反強誘電性 B2 相, SmC_AP_F 構造を有し、Sm 層が波打っている強誘電性 B7 相を発現する。ベント角 60°の屈曲メソゲン分子でも、V 字型分子は B 相を形成することを認めた。

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 コアに 4-(4-(4-n-alkylthiobenzoyloxy)phenyl iminomethyl)benzoate ウィングが結合したベント角 60°の屈曲型メソゲンに、チオアルキル鎖末端鎖を付した V 字型分子 N(1,7)-EIE-Sn ($n = 16\text{--}20$) 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、SmA, ヘキサゴナル・カラムナー(Col_h), 強誘電性 B7 相が発現した。 Col_h 相ではカラム方向の強誘電スイッチングを確認した。偏光顕微鏡下での加減色、測定複屈折値と分子複屈折との比較から 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明らかにし、 Col_h 構造がこれらの中間状態として形成されることを提案した。

第 5 章「Thermotropic Cubic and Tetragonal Phases Formed by 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 ($n = 6\text{--}14$) 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 N 相を示し、N(1,7)-EIE-S8 は液晶相を形成しなかった。N(1,7)-EIE-S12 および N(1,7)-EIE-S14 は B7 と SmA を形成し、これらの間で光学等方性の Dark 相を形成した。X 線散乱により、N(1,7)-EIE-S12 の Dark 相は $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ 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、N(1,7)-EIE-S10 は偏光顕微鏡観察、X 線散乱で P4_122 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は至らなかった。

第 6 章「Conclusion(結論)」では、本論文の内容を総括した。