

短軸方向の分子間相互作用を利用した 液晶分子構造の制御

千葉大学 大学院 工学研究科 教授 岸川 圭希

1 はじめに

1997年5月のことであった。「このままで良いのだろうか。」学部学生の頃から同じような有機合成の研究をしてきた35歳の私は、急に思い立って、超分子の研究がしてみたいと思い、アメリカに渡ることを決意した。さて、アメリカに知り合いはいないし、つてもない。そこで、論文誌で、面白い超分子を研究している先生に、片っぱしから「あなたの研究がしたい」と手紙をかいた。一番先に、返事をくださったのが、マサチューセッツ工科大学（MIT）のSwager先生。液晶性分子集合体や分子ワイヤーによる分子認識などの権威である。意外にも「すぐに来られますか？」とのこと。こうしてMITでの研究生生活が始まった。初日の研究テーマ説明のとき、Swager先生は、紙に簡単な図形を描いて私に手渡した（図1）。日本語の「く」の字を書き、真ん中横向きに「←」を重ねて書いた。「こういう分子を作ると、とても面白いことが起こりますよ。」“liquid crystal”の話らしい。その後、辞書で調べると“liquid crystal”は「液晶」のことであることが分かったが、研究テーマはさっぱりわからない話であった。「液晶とは何か？」まさに、ゼロからのスタートであった。

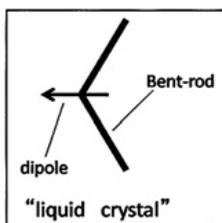


図1. 初めて見た液晶分子の設計図

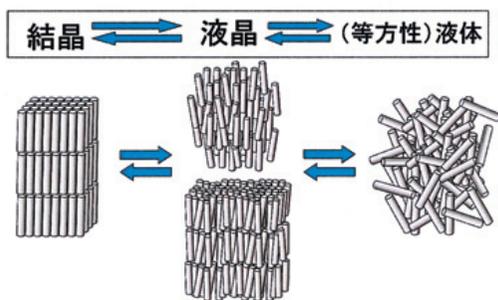
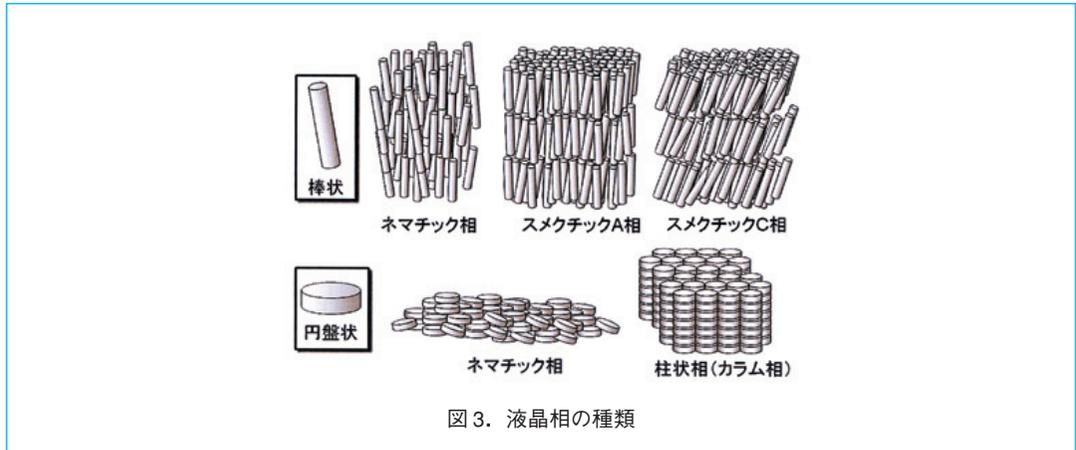
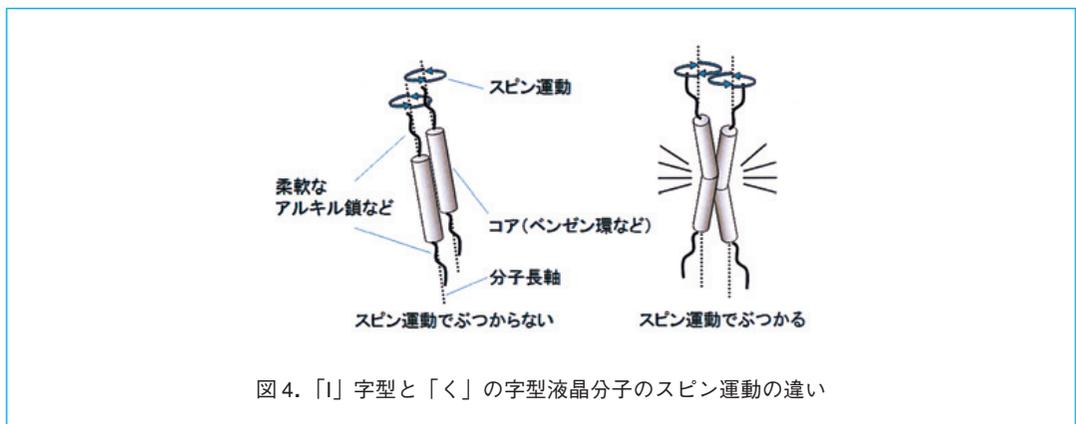


図2. 結晶・液晶・（等方性）液体の分子の様子

液晶とは液体と固体の間の中間的な状態で、流動性があるのに方向や位置の秩序を持っている(図2)。分子の形状としては、棒状と円盤状のものが液晶になりやすい。たとえば、図3に示すように、棒状では、方向がある程度揃って位置の秩序がないネマチック相、層がありその中で棒状分子が層の法線に平行に揃っているスメクチックA相、層の中で分子に傾きがあるスメクチックC相などがある。円盤状の分子では、円盤の面がある程度同方向を向いているネマチック相や、円盤が積み重なって柱状になった、柱状相などがある。また、これらとは別に、3次元的な組織で等方性のキュービック相などがある。



液晶ディスプレイに使われている液晶分子などは、英語の「I」の字のように棒状のものが多く(図4左)。「I」字型の液晶分子が分子中央を縦に通る軸(分子長軸)を中心に高速のスピンの運動をしているので、周りの分子と接していても結晶化せずに液晶状態であるらしい。ところが「く」の字型の分子(図4右)は、同様なスピンの運動のとき、まわりにある分子と激しくぶつかるので、分子全体のスピンの運動が低速になる。そのため、その液晶状態は不安定化される。



また、「I」字型液晶分子には、分子末端に極性基を持ち、電界に対して応答できるものがある。たとえば、図5のように、液晶ディスプレイに使われている5CB(4'-シアノ-4'-ペンチルビフェニル)という分子は、シアノ基があり、分子長軸方向に分極しているため(分子に分極は方向と大きさをもつ双極子で表わされる)。5CBの双極子を矢印で表わすと縦方向に「↑」または「↓」、電界をかけると電界に沿って分子が縦に並ぶ。分子末端の縦方向に分極は、分子のスピンの運動を妨げず、並び(配向)をより秩序立てるものなので、液晶状態は安定化する。ところが、「I」型分子であっても、横方向(短軸方向)に双極子がある分子は、スピンの運動が妨げられるため、液晶状態は不安定になる。特に、分子中央で短軸方向に双極子がある場合は、スピンの運動が大きく妨げられ、結晶化しやすくなる。

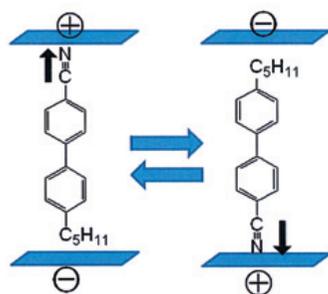


図5. 5CBの電界の中での動き

今思うと、Swager先生の描いた「く」字型で短軸方向の「←」を持つ分子は、液晶を不安定化する要素を2つも持っており、その当時の一般的な液晶分子の設計方針「安定な液晶状態を有する液晶分子」とは、正反対のもので、チャレンジングなものであったと思われる。アメリカでの初めの3か月間、「く」と「←」の分子を30種類ぐらい作ってみたが、どの分子も結晶性が高く液晶状態を示さなかった。当然の結果であった。しかし、それでも研究を続けていると、偶然、問題解決の糸口が見つかり、「く」と「←」でも安定な液晶状態を与える分子がわかってくるようになった。「止まっている部分」と「スピンしている部分」の分離が必要であった。たとえば、分子が「く」の字で、分子中央に大きな双極子があって、分子全体での回転が完全に抑えられたとしても、そこから離れた部分に回転し続ける部分があれば、この分子は結晶化せずに液晶状態を保つことができる¹⁾。この考えは、「分子間力が強くて液晶状態になりにくいものでも、どこかの部分が回転運動、振動運動、スライド運動、湾曲運動などをし続けていれば、結晶化せずに液晶状態を保つことができる」という考えに発展できる。わかってしまえば当たり前のことであったが、MITでの1年間でやっとそのことを、身を持って知った。

その後、著者は、この考え「どこか動かし続ける」に基づいて、液晶になりにくそうなものや実現しそうな液晶状態の実現を研究テーマとして選んで研究してきた。この論文では、それらのうちいくつかについて解説したい。

2 中央に横方向に双極子—双極子相互作用の導入

分子**1**と**2**は、MITでの研究において、合成した化合物である(図6)²⁾。中央のチオフェン環には、2つのシアノ基が導入され、分子の短軸方向に計算値で6 debye以上の双極子モーメントを有している。化合物**1**のように分子長が短い場合には、液晶相は大変不安定であり、過冷却時のみに融点より26℃下で、ネマチック液晶相が現れる。そして、液晶相から結晶相への転移は瞬間的に起こる。分子が曲がった棒状であるため、スピン運動が抑えられるとともに、分子中央の大きな双極子モーメントが分子間で強く作用し、振動やスライドなどの分子運動も抑えられるため、結晶化しやすいものと考えられる。ところが、さらにもう一つずつベンゼン環を両末端に導入した**2**では、液晶相が驚くほどに安定化する。ネマチック相の温度幅は、160～252℃で、スメクチックA相の温度幅は135～160℃になる。この安定化には、(分子の長さ) / (分子の幅)の比が大きくなったことや、ベンゼン環とエステル部位が導入されて分子間相互作用が増加したという理由もあるが、分子間で固定化される分子中央から離れたところに、動き続ける部分が導入された効果が大きいと考えている。

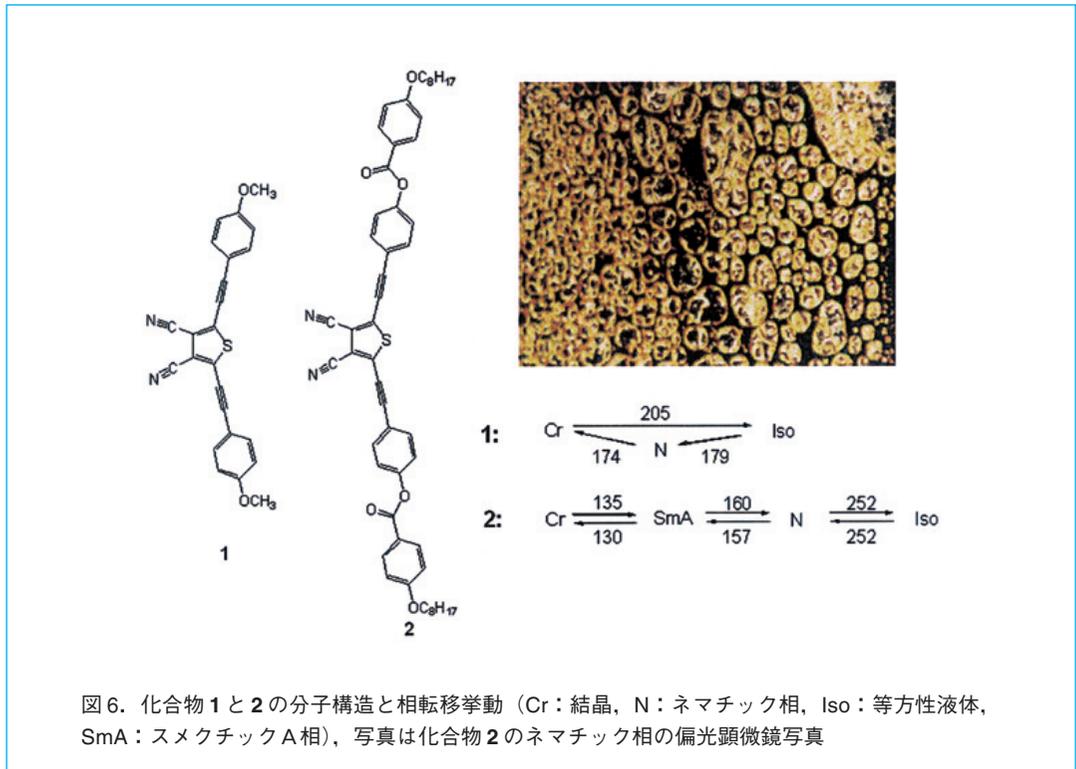


図6. 化合物1と2の分子構造と相転移挙動 (Cr: 結晶, N: ネマチック相, Iso: 等方性液体, SmA: スメクチックA相), 写真は化合物2のネマチック相の偏光顕微鏡写真

化合物3はMITの研究が終わり千葉大学に帰ってきて初めて合成した液晶化合物である(図7a)³⁾。さらに曲がった棒で、双極子モーメントが大きい分子として設計した。2つの棒状の部分を-CO-NR-CO-で結合すると、U字型の分子ができ、その双極子モーメントは計算値で12 debyeになった。この分子はスメクチックA相を温度幅98~199℃で、安定に示した(図7b)。この液晶相をX線回折したところ、2つの層間距離を示した(図7c)。通常、スメクチックA相では、一つの層間距離を示す。この液晶化合物は、昇温と降温を繰り返していると、いずれか一つの層間距離に収束する挙動を示した。この分子は、12 debyeという大きな双極子を持っているので、短軸方向の分子間双極子-双極子相互作用が極めて大きい。層内の分子は横方向に非常に強い力で並んでいて、スライドなどの分子運動が抑えられているものと思われる。さらに、図7dに示したように、各分子は、円筒で示したコア部が2本あるのに対し、黒い波線で示したアルキル鎖が片方の末端では2本あるが、もう片方では1本しかなく、体積的に少しだけ不足しているため、上下の層のアルキル鎖が入り込んでいない状態と、層間でアルキル鎖が入り込んだ状態が共存すると考えられる。合成した各化合物において、2つの層間隔の差は、いずれもアルキル基の入り込みの長さとも一致するので、このモデルは正しいと思われる。

もっとシンプルで、双極子-双極子相互作用が大きく、曲がった分子は作れないのかということで、化合物4を設計合成した(図8a)ところ、柱状液晶相を示した(図8b)⁴⁾。化合物4は酸無水物であるが、アルコキシという電子供与性の置換基が3つついた安息香酸無水物で、単離して結晶化させれば安定で、空气中で物性の測定も十分可能である。ただ、カラムクロマト精製ではコツがある。分離用シリカゲルを予めオープン中100℃以上で焼いて、十分に水分を飛ばしておかなければ、加水分解した酸を含まない純粋な化合物は得られない。トリメトキシ安息香酸無水物の単結晶X線回折(図8c)や分子モデルなどより、それぞれの分子が双極子を打ち消すように段違いで平行に集合してカラムを形成していると考えられる(図8d)。

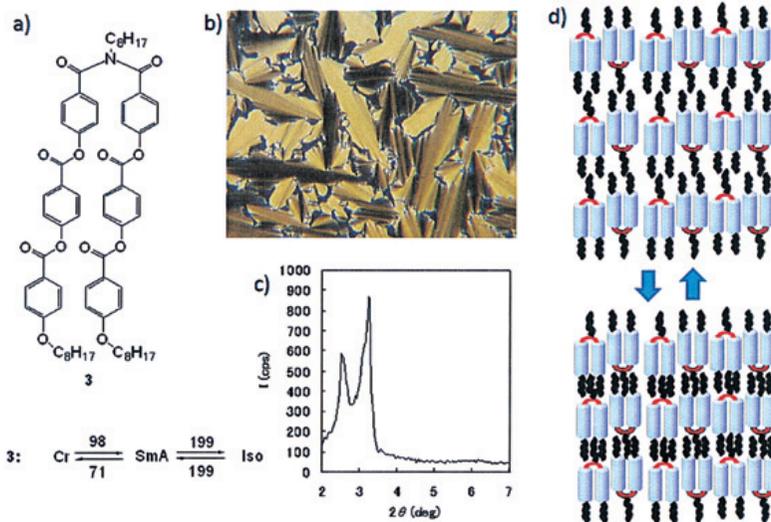


図7. a) 化合物3の分子構造と相転移挙動 (Cr: 結晶, SmA: スメクチックA相, Iso: 等方性液体), b) スメクチックA相の偏光顕微鏡写真, c) X線回析チャート, 層間隔の異なるパッキングモデル

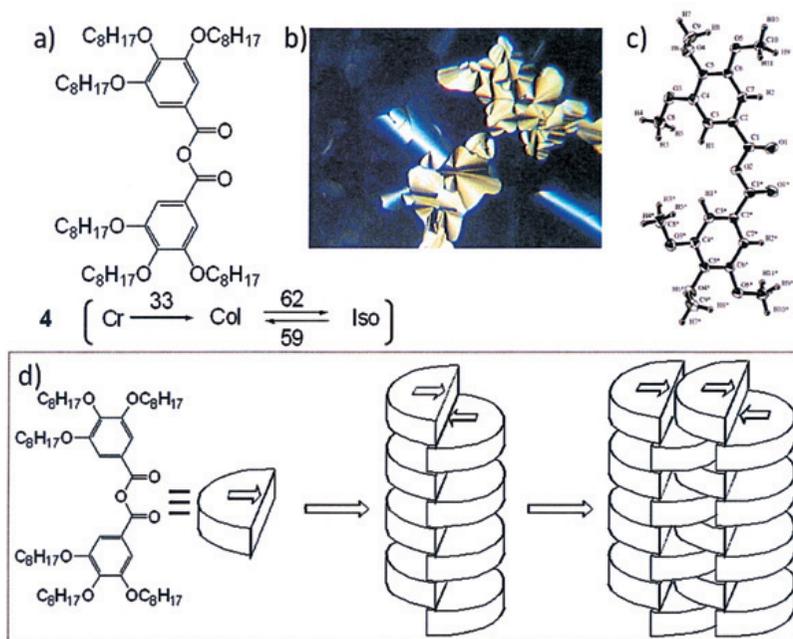


図8. a) 化合物4の分子構造と相転移挙動 (Cr: 結晶, Col: 柱状相, Iso: 等方性液体), b) 偏光顕微鏡写真, c) 単結晶X線回析により求められたトリメトキシ安息香酸無水物の構造, d) 段違い平行のパッキングモデル

3 分子短軸方向への分子間水素結合の導入

水素結合は、液晶状態の分子間力として、最も強い相互作用の部類に入る。たとえば、低分子量の液晶分子が、ネマチック相やスメクチック相の液晶状態を保つのに必要な安定化エネルギーは多くの場合 1 kcal/mol 以下である。(柱状相は数 kcal/mol 以上あることが多い)。水素結合は、いくつかの本でみると一組あたり、1~9 kcal/mol 程度で 2~3 kcal/mol のものが多いと書かれている。つまり、水素結合力は液晶状態の分子には大きく働き、水素結合の導入場所によっては、液晶状態のバランスは大きく崩れ、液晶相が不安定化しやすくなる。これまでの棒状液晶分子への水素結合の導入は、多くの場合、分子末端であり、その方向は分子長軸に沿った方向である⁵⁾。この場合は、棒状分子のスピンの運動を妨げないので、液晶相は非常に安定化する。ところが、水素結合を分子の横方向に働かせると、スピン運動は大きく不安定化する。

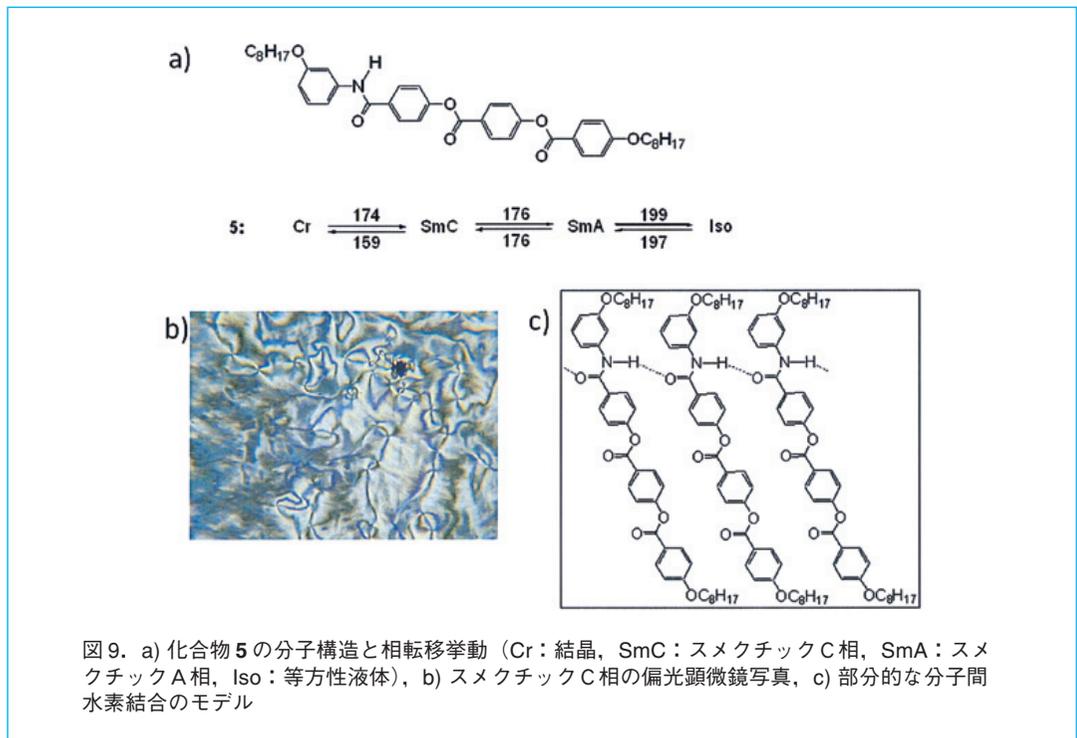


図9. a) 化合物5の分子構造と相転移挙動 (Cr: 結晶, SmC: スメクチックC相, SmA: スメクチックA相, Iso: 等方性液体), b) スメクチックC相の偏光顕微鏡写真, c) 部分的な分子間水素結合のモデル

当研究室で、水素結合を横方向に持っている5を合成し(図9 a), 物性や集合状態を調査したところ、赤外吸収スペクトルから液晶相でも分子間水素結合が観察された⁶⁾。ただ、液晶相の温度幅は比較的狭く、特に水素結合が働きやすいスメクチックC相(図9 b)の温度幅は狭い。水素結合はスピン運動を阻害し、液晶相を不安定化しているものと考えられた(図9 c)。そこで、水素結合であまり回転できない部分(アンカー部)と回転し続けて液晶を安定化させる部分(スピン部)を一つの分子に離して組み込むというアイデアを適用し、図10のような化合物6を合成した⁷⁾。化合物6は安定なネマチック相とスメクチックC相を示した。さらに、キュービック相が発現した(図10写真)。このキュービック相では光学活性なドメインが現れ、自然分晶が起こっていることが観測された。結晶では自然分晶は起こるが、流体である液晶ではほとんど起こらない現象である。水素結合が分子間で強く働き、分子の充填構造を強く規定したために起こった現象であると解釈している。また、著者らの以前の結果から、エステル結合部位のねじれたコンフォーメーションが光学活性の発現に大きく影響していることが考えられる⁸⁾。つまり、分子自体は不斉炭素を持っていないが、エステル基(C=OとOの間のC-O単結合)が右ねじれ、左ねじれを生みだし、分子集合体となったときに、ねじれ方の等しい分子同士が集まりやすく、一旦集まるとそれぞれの分子のねじれが固定されるので、液晶相での自然分晶が生じたものと思われる。

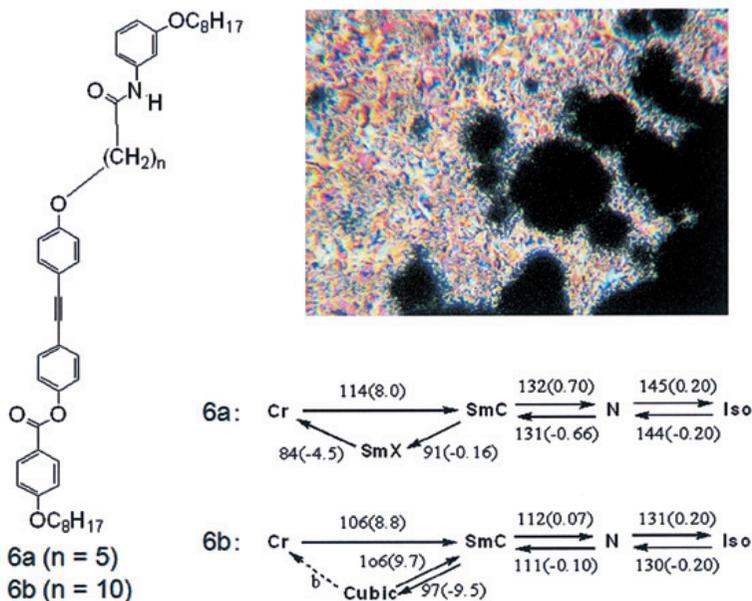


図10. 化合物 **6a** と **6b** の分子構造と相転移挙動 (Cr: 結晶, SmC: スメクチック C 相, N: ネマチック相, Cubic: キュービック相, Iso: 等方性液体), 偏光顕微鏡写真は **6b** のスメクチック C 相 (明るい部分) からキュービック相 (黒い部分) への転移の途中の状態

さらに、強力な分子間相互作用が働く尿素部位を液晶分子に組み込んでみようと考えた(図11a)⁹⁾。尿素分子は、図11bのような、一次元の分子集合体を形成する。化合物 **7a-c** では、分子末端に複数のアルキル基を導入してあるため、水素結合で積層している分子間に立体反発が生まれ、-HN-CO-NH-のなす平面が下の分子とずれて重なる。したがって、カラムの内側は、尿素部位の強い分子間水素結合が連なっているが、その周りをアルキル鎖が取り囲み、カラム間では強い双極子-双極子相互作用が働きにくい。真ん中の尿素の繰り返し距離は4.7 Åであるので、周りのベンゼン環同士はあまり強い相互作用が持てない。これは、法隆寺の五重塔の免震構造に近い(図11c)。各階の屋根や部屋が真ん中の太い柱だけで支えられているこの構造は、地震があっても揺らいでエネルギーを分散させ、五重塔を倒壊から守っているという。この尿素誘導体の分子も真ん中に強い一次元的な分子間水素結合があり、その周りの部分は、相互作用が小さく、常に揺らいでいるものと思われる。このカラムは、カラム軸方向に分極を持っているため、電界を反転させることにより、ソフトに重なった分子すべてが協同的に反転し、カラム全体の分極のスイッチングが起こる(図12)。グラフは、三角波電圧印加時における電流の変化を示しており、分極反転ピークが観測されている。このときの分子の反転は、一分子全体の回転ではなく、分子中央部の尿素結合部位のみのコンフォーメーション変化に基づいている。それまでは、キラルな分子による柱状液晶相の反転は報告されていたが¹⁰⁾、アキラルな分子では、一方向に積み重なりやすい円錐やボウル型の分子においてもスイッチングは観測されていなかった¹¹⁾。発表当時は、イオン性の不純物の動きが観測されているのでは、という疑いが掛けられていた。その後、カラムの分極の反転が、SHG(第二次高調波発生)の干渉実験などにより証明された¹²⁾。現在、カラム径を大きくしたり、反転閾値を増やしたりして、分極状態を保持する試みを行っている。将来は、カラム一本一本の分極を制御し、超高密度記録素子を実現したいと考えている。

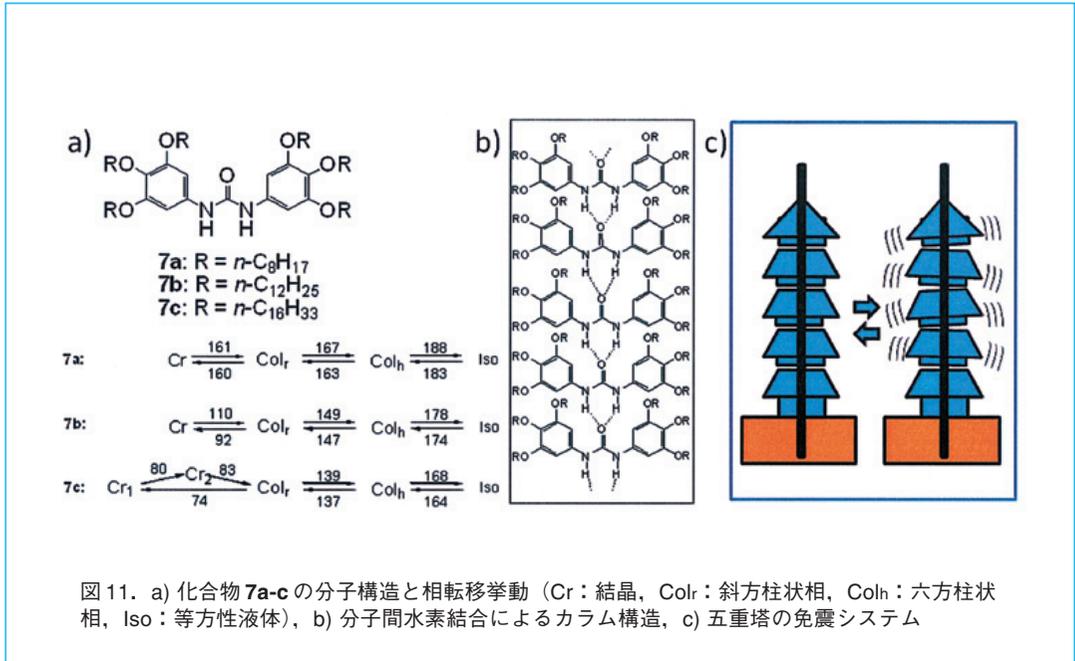


図 11. a) 化合物 **7a-c** の分子構造と相転移挙動 (Cr: 結晶, Colr: 斜方柱状相, Colh: 六方柱状相, Iso: 等方性液体), b) 分子間水素結合によるカラム構造, c) 五重塔の免震システム

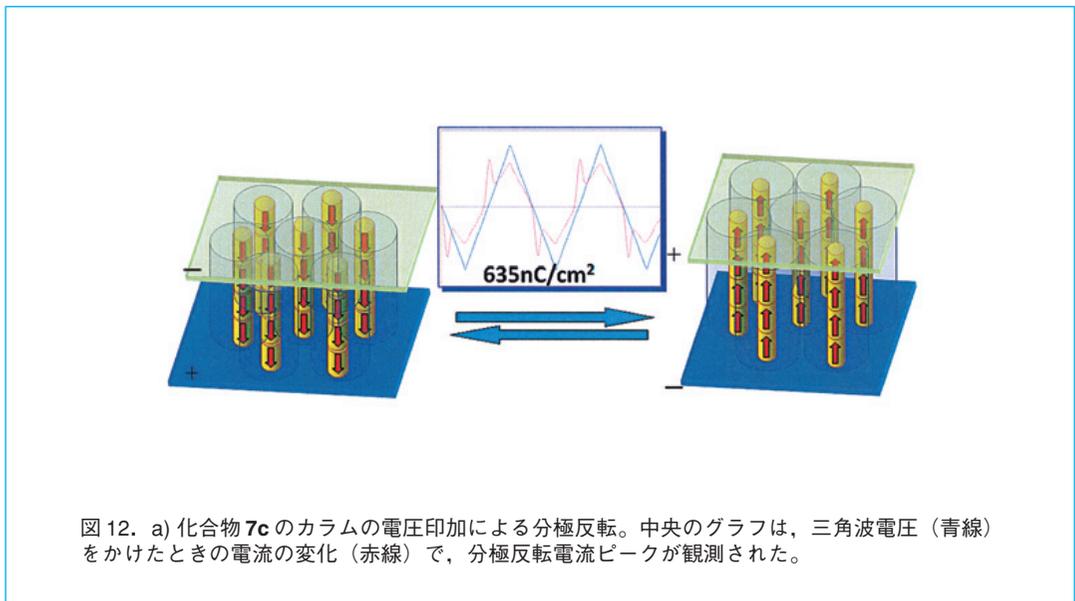


図 12. a) 化合物 **7c** のカラムの電圧印加による分極反転。中央のグラフは、三角波電圧 (青線) をかけたときの電流の変化 (赤線) で、分極反転電流ピークが観測された。

4 分子横方向へのパーフルオロアレーン—アレーン相互作用の導入

パーフルオロアレーン—アレーン相互作用の歴史は、1960年に Patrick と Prossor がヘキサフルオロベンゼン (C_6F_6 , 融点 $5.0\text{ }^\circ\text{C}$) とベンゼン (C_6H_6 , 融点 $5.4\text{ }^\circ\text{C}$) を 1:1 で混合すると室温で固化する [$C_6F_6 - C_6H_6$ (1:1), 融点 $23.7\text{ }^\circ\text{C}$] ことを発見したことに始まった¹³⁾。これは、ファンデルワールス力と静電的な相互作用からなる力で、 $3.7\text{--}5.6\text{ kcal/mol}$ と大きく、水素結合に匹敵する分子間引力である¹⁴⁾。この力を液晶分子の集合力として使用した例は著者の知る限り 2 例のみである¹⁵⁾。著者らは、パーフルオロアレーンとトリアルコキシベンゼンをそれぞれ一つずつ有するシンプルな分子 **8** を設計した (図 13a)¹⁶⁾。

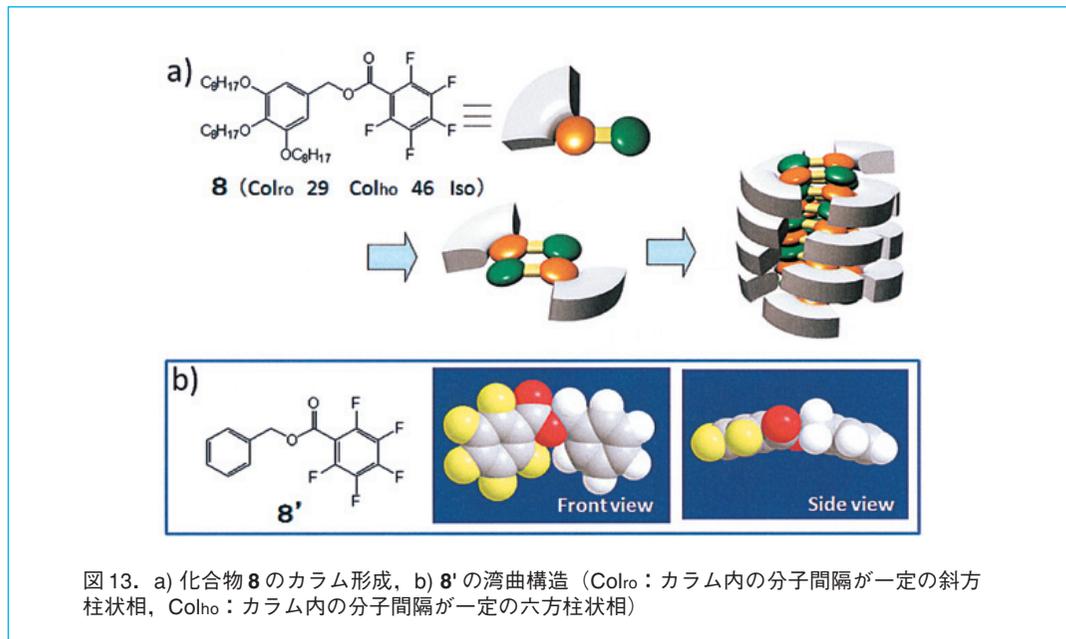


図 13. a) 化合物 **8** のカラム形成, b) **8'** の湾曲構造 (Colro: カラム内の分子間隔が一定の斜方柱状相, Colho: カラム内の分子間隔が一定の六方柱状相)

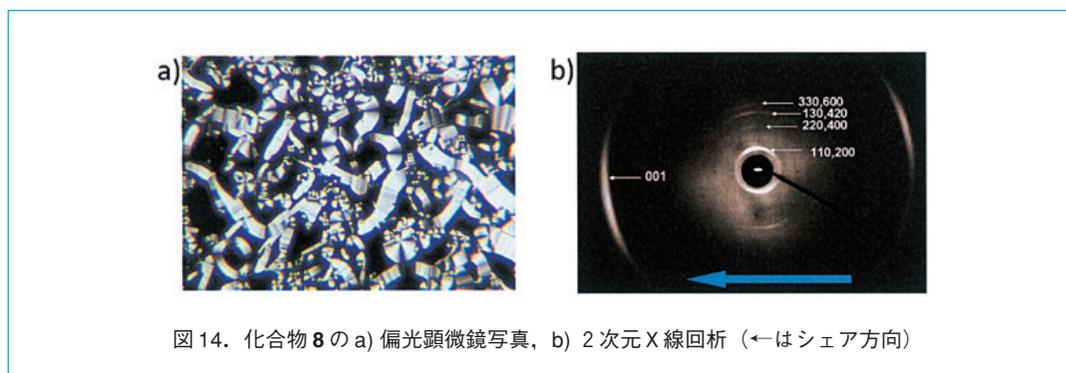


図 14. 化合物 **8** の a) 偏光顕微鏡写真, b) 2次元X線回折 (←はシア方向)

この分子は、予想どおり異種の π 平面間に強いパーフルオロアレーン—アレーン相互作用を示し、柱状相を発現した。各分子は横から見ると「く」の字をしており (図 13b), カラム毎の分極発生が予想されたが、 π 平面間の力が強いいためか、三角波電圧をかけても分極反転は観測されなかった。やはり、尿素分子 **7** のように「中央のみで支えられ、他の部分は触れているだけ」でないと、シャープな反転は起こらないのかもしれない。偏光顕微鏡観察では、カラム内の分子間引力が強いため、リングの皮を向いたようなテープ状の光学模様を観測された (図 14a)。2次元X線回折から (図 14b), ディスク形状の 2 量体が積み重なってカラムを形成していることが確認された。

5 分子を短軸方向に共有結合で繋いで分子鑄型へ応用

液晶状態を利用した分子鑄型の作成としては、図15aに示すように、六方柱状相を利用したものが知られている¹⁷⁾。カラム中央にコア分子の一次元配列をもつ状態を形成させて、周囲の分子を重合し、一体となった後に、中央のコア分子を除去すると、等間隔にコアの分子サイズに相当する穴ができあがる。ハニカム構造であり、穴がつぶれにくく、分子認識などに利用可能である。これに比べ、図15bに示すように、スメクチック相という層状構造の液晶相は、分子鑄型になりにくい。コア分子を取り除くと、層がつぶれてしまう。

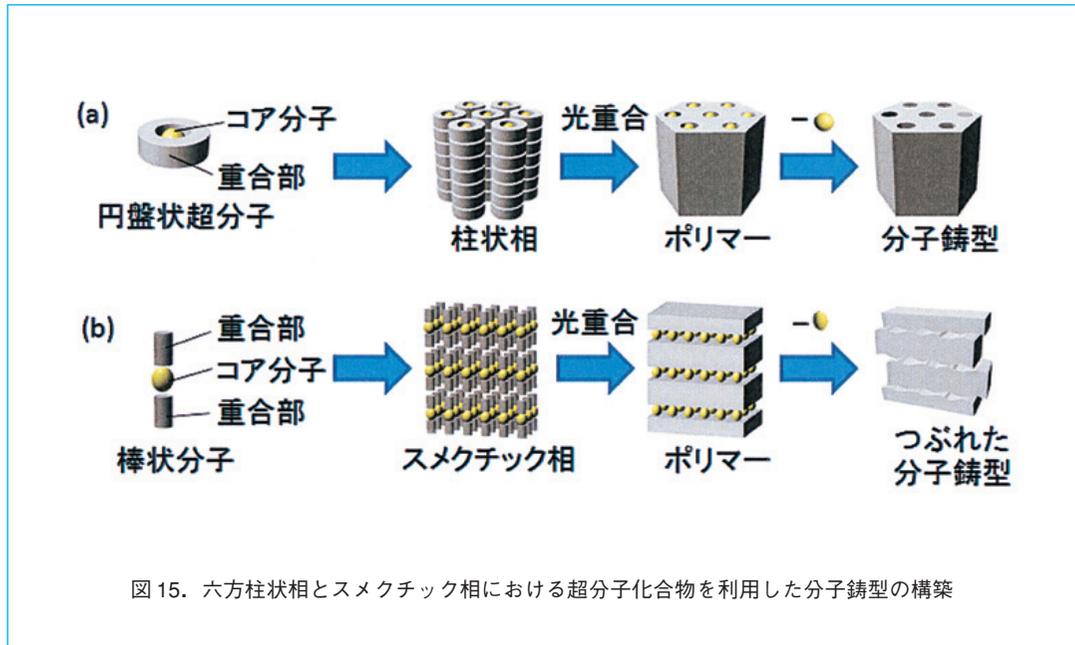


図 15. 六方柱状相とスメクチック相における超分子化合物を利用した分子鑄型の構築

当研究室では、分子鑄型に使えなかったスメクチック相を、分子鑄型として利用することを検討した¹⁸⁾。図16のように、超分子9は、真ん中にジピリジルエタン分子のコアを持っており、その両端にそれぞれ、パラ位にアルキル長鎖をもつ安息香酸誘導体が水素結合で接続されている。この安息香酸誘導体には、それぞれ、2つの重合基が横方向に導入されている。これとは別に、共有結合でつながっている棒状分子化合物PL [pillar (=柱)の略]も合成した。化合物9 (9:100%)のみの液晶状態において、コア分子をサンドイッチした多層膜の状態が形成され、光重合により、スメクチックA相 (図16写真)の各層で横方向の重合が進行した。しかし、図17のグラフのように、このポリマー (9:100%)から、3Mの塩酸による抽出処理で、すべてのコア分子を除去することが困難であり、216時間の浸漬後も、50%のコア分子がポリマー内に残存した。これは、コアの除去によりポリマーの端から層のつぶれが起り、コア分子が中に閉じ込められてしまうことが原因であると考えられた (図18のA1→A2→A3)。そこで、分子PLを導入するアイデアを思いついた。化合物9にPL化合物5%と10%を導入して光重合して得たポリマーにおいては、同条件で、コア分子の除去が、それぞれ、75%と100%も進み、層間隔がつぶれないポリマーが合成できたと考えられる。スメクチック相においても、柱に相当する分子を導入すると分子鑄型を形成することができることが確かめられた (図18のB1→B2→B3)。今後は、柱分子として、ゲスト分子と相互作用するものを導入し、分子認識能の高いポリマーを合成していきたい。

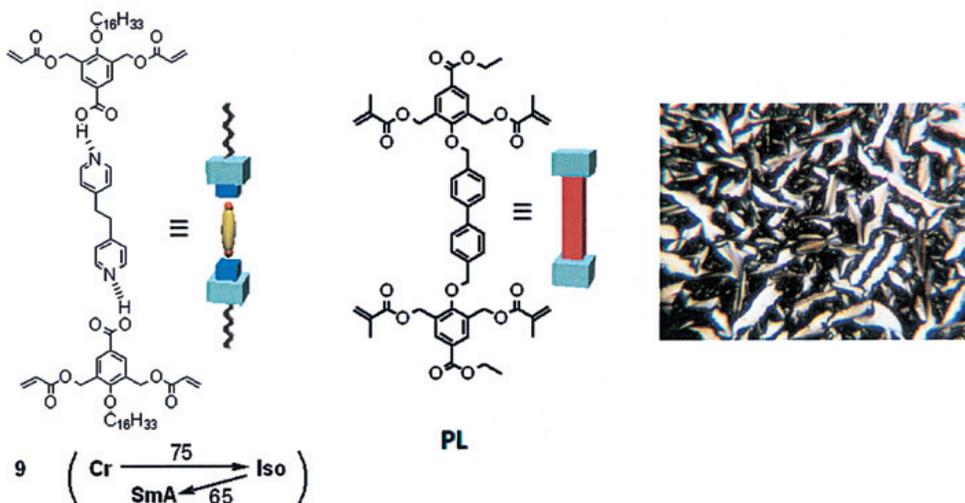


図16. 超分子化合物9の構造（相転移挙動）と柱になる分子PLの構造、写真は化合物9の偏光顕微鏡写真

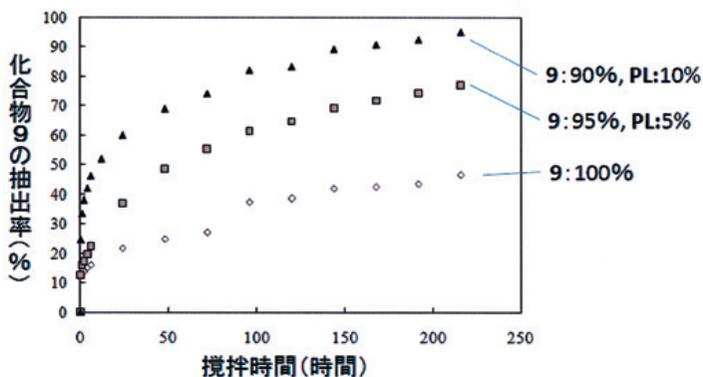


図17. 化合物9のみ、9とPLの混合物（95：5）および9とPLの混合物（90：10）のポリマーからジピリジルエタンを3M塩酸で抽出したときの時間一抽出率のグラフ

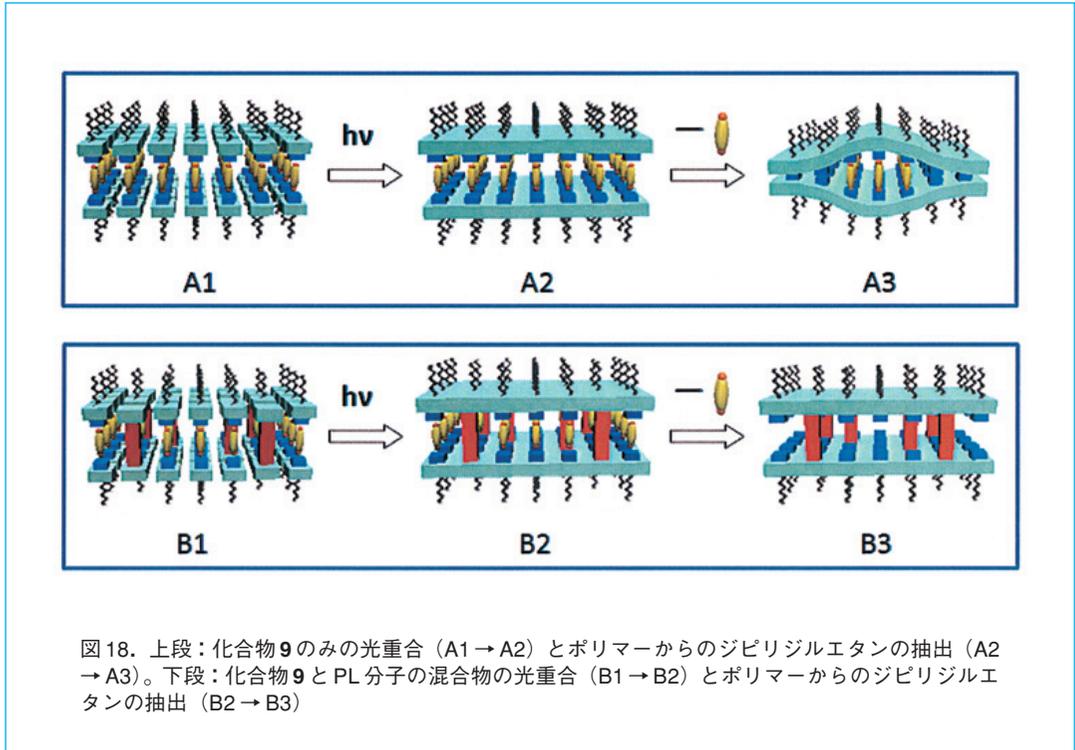


図 18. 上段：化合物 9 のみの光重合 (A1 → A2) とポリマーからのジピリジエタンの抽出 (A2 → A3)。下段：化合物 9 と PL 分子の混合物の光重合 (B1 → B2) とポリマーからのジピリジエタンの抽出 (B2 → B3)

6 おわりに

Swager 先生より、初めて液晶分子の設計図を手渡されてから、早いもので 12 年になる。「分子の短軸方向への強い相互作用の導入」という方向でずっと歩いてきた。短軸方向の相互作用の導入は、液晶状態を不安定化させるので、液晶状態にならないことが多いが、工夫をすることにより、液晶状態が実現した時には、他の人が得ることのできなかった新しい発見があり、大きな達成感がある。最近、著者には、一つのこだわりがある。自分の液晶研究においては、「できるだけシンプルな分子を使って、目的を達成しなければならない」と考えている。シンプルな化合物の方が、合成が簡単で、原料代が少なく済むということもある。しかしそれ以上に、シンプルであるほど、うまくいった時のインパクトが強く、他の人が利用してくれるというメリットがある。さらに、シンプルな分子は、新しい現象が見出された時に、その原因がどのような構造から来ているのかをよりの確に理解させてくれる。研究における次の一手が容易に考えられ、大きな発展につながる可能性がある。

そういうわけで、これからもコツコツと「液晶になりにくく、シンプルな液晶分子」という考えで、新しい液晶分子を合成し、その中から世の中の役に立つ液晶分子を育ていきたい。

文献

- 1) K. Kishikawa, N. Muramatsu, S. Kohmoto, K. Yamaguchi, M. Yamamoto, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3443.
- 2) K. Kishikawa, M. C. Harris, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 867; S. H. Eichhorn, A. Paraskos, K. Kishikawa, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12742; I. A. Levitsky, K. Kishikawa, S. H. Eichhorn, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2474.
- 3) K. Kishikawa, Y. Miwa, T. Kurosaki, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2468; T. Kajitani, Y. Miwa, N. Igawa, M. Katoh, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Yamaguchi, K. Kishikawa, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2612.
- 4) K. Kishikawa, S. Furusawa, T. Yamaki, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1597.
- 5) Reviews: T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 38; T. Kato, T. Yasuda, Y. Kamikawa, M. Yoshio, *Chem. Commun.* **2009**, 729-739.
- 6) T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Kishikawa, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3449; T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Kishikawa, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2329; T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Kishikawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *439*, 2039.
- 7) T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Kishikawa, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3812.
- 8) T. Kajitani, H. Masu, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Yamaguchi, K. Kishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1124; S.-W. Choi, K. Fukuda, S. Nakahara, K. Kishikawa, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 896; S. Kawauchi, S.-W. Choi, K. Fukuda, K. Kishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 750.
- 9) K. Kishikawa, S. Nakahara, Y. Nishikawa, S. Kohmoto, M. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2565; H. Takezoe, K. Kishikawa, E. Gorecka, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2412.
- 10) H. Bock, W. Helfrich, *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 697; H. Bock, W. Helfrich, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 387; H. Bock, W. Helfrich, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 707; G. Heppke, D. Krüerke, M. Müller, H. Bock, *Ferroelectrics* **1996**, *179*, 203; G. Scherowsky, X. H. Chen, *Liq. Cryst.* **1994**, *17*, 803; G. Scherowsky, X. H. Chen, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 417; J. Barbera, R. Iglesias, J. L. Serrano, T. Sierra, M. R. de la Fuente, B. Palachios, M. A. Perez-Jubindo, J. T. Vazquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2908.
- 11) L. Lei, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *91*, 77; L. Lei, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *146*, 41; A. M. Levelut, J. Malthe, A. Collect. *J. Phys. (France)* **1986**, *47*, 351; H. Zimmerman, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard, *Z. Naturforsch., Teil A* **1985**, *1794*; B. Xu, P. J. Carroll, T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2094; M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* **2002**, *419*, 702.
- 12) Y. Okada, S. Matsumoto, Y. Takanishi, K. Ishikawa, S. Nakahara, K. Kishikawa, H. Takezoe, *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 020701(R); Y. Okada, S. Matsumoto, F. Araoka, M. Goto, Y. Takanishi, K. Ishikawa, S. Nakahara, K. Kishikawa, H. Takezoe, *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 041701.
- 13) C. R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **1960**, *187*, 1021.
- 14) O. R. Lozman, R. J. Bushby, J. G. Vinter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1446; S. Lorenzo, G. R. Lewis, I. Dance, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 295; J. HernIndez-Trujillo, F. Colmenares, G. Cuevas, M. Costas, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 503; A. P. West, Jr., S. Mecozzi, D. A. Dougherty, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 347.
- 15) M. Weck, A. L. Dunn, K. Matsumoto, G. W. Coates, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2741; C. Dai, P. Nguyen, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, C. Viney, *Chem. Commun.* **1999**, 2493.
- 16) K. Kishikawa, K. Oda, S. Aikyo, S. Kohmoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 764.
- 17) H.-K. Lee, H. Lee, Y. H. Ko, Y. J. Chang, N.-K. Oh, W.-C. Zin, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2669.
- 18) K. Kishikawa, A. Hirai, S. Kohmoto, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1931.

(Received May 2009)

執筆者紹介

岸川 圭希 (Keiki Kishikawa) 千葉大学 大学院工学研究科 教授

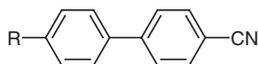
[ご経歴] 1990年3月 千葉大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了, 1990年4月 三井石油化学工業株式会社勤務, 1993年1月 千葉大学工学部助手, 1997年10月 マサチューセッツ工科大学 (Swager教授) 博士研究員, 1999年4月 千葉大学工学部助教授, 2007年4月 千葉大学大学院工学研究科准教授, 2008年 同大学教授, 現在に至る。学術博士。

[ご専門] 液晶化学, 有機合成化学, 有機光化学, 液晶を用いたナノ構造の構築

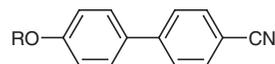
寄稿論文 TCI 関連製品

液晶原料

ビフェニル

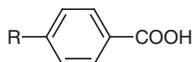


R=CH₃ 25g, 5g [C1741]
R=C₅H₁₁ 25g, 5g, 1g [C1550]
R=C₇H₁₅ 5g, 1g [H0812]

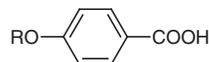


R=H 25g, 5g [H0523]
R=C₅H₁₁ 5g, 1g [C1551]
R=C₇H₁₅ 1g [C1606]

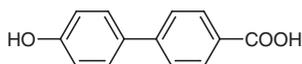
安息香酸



R=C₂H₅ 25g [E0379]
R=C₃H₇ 500g, 25g [P0945]
R=C₄H₉ 25g, 5g [B0241]
R=C₅H₁₁ 250g, 25g, 5g [A0741]
R=C₆H₁₃ 5g [H0829]
R=C₇H₁₅ 10g [H0774]
R=C₈H₁₇ 25g, 5g, 1g [00137]

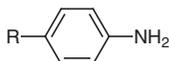


R=C₂H₅ 25g [E0045]
R=C₃H₇ 25g [P0206]
R=C₄H₉ 25g [B0896]
R=C₅H₁₁ 25g [A0708]
R=C₆H₁₃ 500g, 25g [H0247]
R=C₇H₁₅ 500g, 25g [H0248]
R=C₈H₁₇ 25g [00117]
R=C₁₁H₂₃ 5g [U0072]
R=C₁₂H₂₅ 25g, 5g [D2859]



25g, 5g [H0695]

アニリン

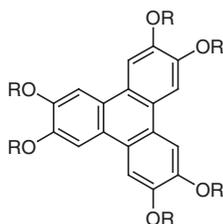


R=C₂H₅ 500ml, 25ml [E0061]
R=C₃H₇ 25ml [B0271]
R=C₄H₉ 500ml, 25ml [B0272]
R=C₅H₁₁ 25ml [A0938]
R=C₆H₁₃ 5g [H0890]
R=C₇H₁₅ 25ml, 5ml [H0588]
R=C₈H₁₇ 25g [00186]

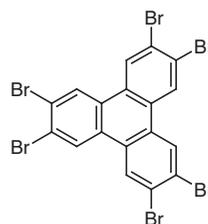


R=CH₃ 500g, 25g [A0487]
R=C₂H₅ 500g, 25g [P0090]
R=C₄H₉ 25g, 5g [B1003]

ディスコティック液晶原料



R=H · xH₂O 5g, 1g [H0907]
R=CH₃ 5g, 1g [H0898]
R=Ac 100mg [H0923]



100mg [H1201]

この他にも多種取り扱っております。詳しくはホームページをご参照ください。
<http://www.tokyokasei.co.jp/product/materials-chem/FO10.shtml>