



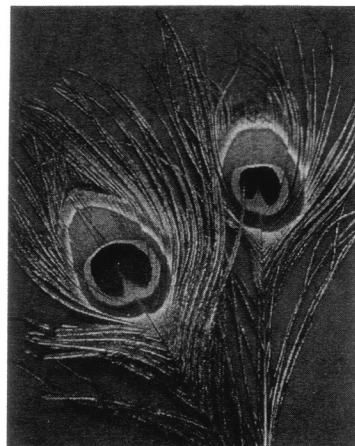
## 解説

# コレステリック分子配列の 光化学的制御と可逆的固定 —フォトンモードでのフルカラー書き 換え記録の可能性—

玉置信之・守山雅也・松田宏雄

Nobuyuki TAMAOKI Masaya MORIYAMA Hiro MATSUDA

光によって分子構造を変えるフォトクロミック化合物と、分子配列によって光学的性質を変える液晶分子間の情報伝達を液晶のガラス化という方法で制御した。光と温度に応答する新しい分子組織体は、より高度で実用的な光機能を可能とする。



カット：クジャクの羽は美しい構造色を示す代表である。自然界では甲虫、蝶、鳥、蛾等が、光の干渉、回折、散乱を利用して様々な構造色を生み出している

### はじめに

可逆的な光化学反応を利用した画像形成やビット記録に関する研究は盛んに行われている。光を利用することで、高解像性や書き込み・読み出し時の非接触性が期待されるばかりでなく、光の波長、偏光、位相、強度といった性質をうまく利用することにより、書き換え可能な多重もしくは多値記録や多色記録を実現できる可能性がある。フォトクロミック化合物は光学的な性質が異なる2つの状態

を取る事ができ、かつその状態間を光反応で移行しうる物質である。古くから記録メディアへの応用が提案されているが、光による読みだし時に記録が破壊されてしまう現象が、本質的な問題点であった。記録の書き換えと読み出しの両者を可逆的な光化学反応に頼るために、読み出し時の記録の破壊が、フォトンモードの可逆記録における一般的な問題点になっている。

非破壊読み出し性は、フォトクロミック化合物の反応に「ゲート

機能」を導入することで達成できる。ゲート機能とは、通常の照射のみでは光反応を起こさないが、もう一つ別の刺激が与えられたときのみ光反応が進行する仕組みである。すでに、光強度<sup>1)</sup>、化学的刺激<sup>2)</sup>、温度<sup>3)</sup>によってゲートの開閉が起こるようなフォトクロミック化合物が合成されている。しかし、光反応性部位と刺激認識部位の両方を一分子内に導入する合成化学的な困難さが残された課題である。

一方で、フォトクロミック化合



物と液晶性物質の組み合わせについてはよく研究されている<sup>4)</sup>。わずかな量のフォトクロミック反応が液晶の分子配列に影響を与え、分子配列の変化を光学的に読み出すことが可能である。本解説では、フォトクロミック化合物とコレステリック液晶性物質の間の情報伝達にゲート機能を導入した例を紹介したい。一度ゲートが閉じると、フォトクロミック化合物のいかなる分子構造変化も液晶の分子配列に影響を与えない。このゲート機能を用いることで、安定で可逆的なフルカラー記録を光子モードで実現できる<sup>5)</sup>。

### コレステリック液晶の色

コレステリック液晶性化合物は液晶状態で干渉色を示す。この色は図1に示すようならせん状の周期構造を有する分子配列による反射光に基づくものである。らせん周期 $=P$ の分子配列を有している場合、らせん軸に平行に入射された光のうち波長 $\lambda=nP$ （ここで $n$ は液晶の平均屈折率）を中心とした波長幅 $\Delta\lambda=P\Delta n$ （ $\Delta n$ =屈折率の異方性）の光のみが選択的に反射され、その他の波長域の光

は透過する。ただ、コレステリック液晶による反射はらせん構造に由来しているために単純な薄膜干渉と比べてより複雑である。波長条件を満足する光は右円偏光と左円偏光に分割され、光の進行方向に向かって光の電場ベクトルの回転と液晶分子の長軸の回転方向が一致している場合に透過し、逆である場合に反射される。入射される光が入射角 $\theta$ を有している場合には $P\cos\theta=\lambda/n$ のBraggの反射条件を満足する波長の光が選択的に反射される。したがって、角度をつけて観察するとより短波長の色が観察される。

コレステリック液晶の干渉色は、液晶分子の化学構造、混合物の組成比、温度、電場、圧力等の外部場や添加された不純物の種類や量に依存して変化する。これは、液晶分子が環境に応じて最も安定ならせんピッチを取ろうとするためである。

### コレステリック分子配列の光化学的制御と可逆的固定

低分子コレステリック液晶のらせんピッチを光化学的に制御する

研究は、Adamsら<sup>6)</sup>やSackmann<sup>4a)</sup>によって行われている。Adamsらは、ノナン酸コレステリルとヨウ化コレステリルの混合物に紫外線を照射するとヨウ化コレステリルが光分解を起こし、成分の比が変わる結果、コレステリックピッチがシフトすると報告している。Sackmannはコレステリック液晶にフォトクロミック化合物であるアゾベンゼンを添加し、光化学的なtrans-cis異性化反応でコレステリックピッチが変化することを報告した。これらの結果から、紫外線で記録し可視光域のコレステリック色の変化で記録を読み出す新しい記録材料への応用が期待される。しかし、低分子液晶を使った通常の柔らかい液晶状態のままでは記録の保持に問題が残った。我々は、中分子液晶を用いることで問題が解決されると考えた。

我々が用いたコレステリック液晶性化合物とフォトクロミック化合物の構造を図2に示す。ジコレステリルエステル1は、コレステリック液晶相中では十分速い分子の再配列を起こし、かつ液晶相からの急冷操作で得られるコレステリック固体状態ではらせん状の分子配列を室温で安定に保つ。分子量が1,000を超えているが高分子ではないいわゆる中分子性がこのような2つの性質を併せ持つための一つの重要な条件である<sup>7)</sup>。ジアルキルアゾベンゼン2a-eは液晶性化合物1に良好な相溶性を持ち、かつ液晶が等方相を示す温度である120℃以上で十分に速い熱異性化速度を示す。1から2

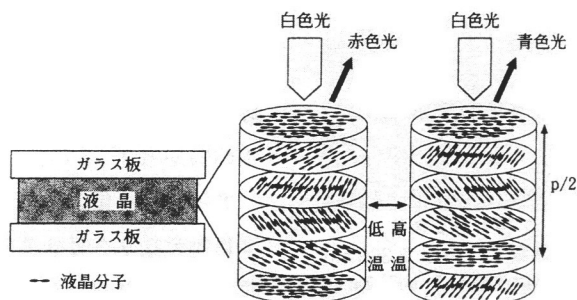


図1 コレステリック液晶相の分子配列と光学特性



wt%の2cを含む1と2cの混合物をガラスもしくは石英板間に挟み120℃以上に昇温し90℃へ冷却することで光を反射する厚さ約10 μmのコレステリック液晶相の薄膜が得られた。この液晶温度を保ちながら混合物に366 nmの紫外線を照射した。紫外線照射中に薄膜の色は赤から緑を経由して青へと変化した。照射直後に試料を氷水のバスに浸漬することで0

℃まで急冷すると急冷直前の色を保持した固体薄膜が得られた。紫外線照射エネルギー量に依存して固定される色は変化した。図3には、種々の照射エネルギー量を与えて得られる固体膜の透過スペクトルを示した。可視光域で透過率が約50%のバンドは分子のらせん状配列に基づく反射バンドである。紫外域に見られるもう一つのバンドは添加したアゾベンゼン

誘導体のπ-π\*遷移による吸収バンドである。図3右下は、344 nmにおける吸光度の変化から見積もったアゾベンゼン誘導体のcis体比と反射バンドのピーク波長を照射エネルギー量に対してプロットしたものである。得られた固体膜における反射バンドのピーク波長は、アゾベンゼンのcis体の割合が増大するにつれて短波長シフトしている。アゾベンゼン誘導体の初期濃度を増加させると光照射によって引き起こされる反射バンドのシフトは大きくなった(図4)。この図はまた、アゾベンゼンのtrans体の添加が反射バンドの長波長シフトを引き起こすのに対し、cis体の添加は逆に短波長シフトを引き起こすことを示している。図5は、アゾベンゼン誘導体の置換アルキル基中の炭素数に対して、アゾベンゼン添加後の反射バンドのシフト量 $\Delta\lambda_{\max}$ (= $\lambda_{\max} - \lambda_{\max(0)}$ )( $\lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\max(0)}$ はそれぞれアゾベンゼンを添加した1及び純粋な1の反射バンドの位置)をプロットしたものである。●, ○で示した曲線はそれぞれ1に対して2 wt%, 1 wt%のtrans-アゾベンゼンを添加して得た固体膜の $\Delta\lambda_{\max}$ を表している。炭素数7と12でシフト量 $\Delta\lambda_{\max}$ は最大になっている。一方で、光定常状態(cis体)ではアルキル基中の炭素数の違いによる $\Delta\lambda_{\max}$ の変化は小さい<sup>8)</sup>。

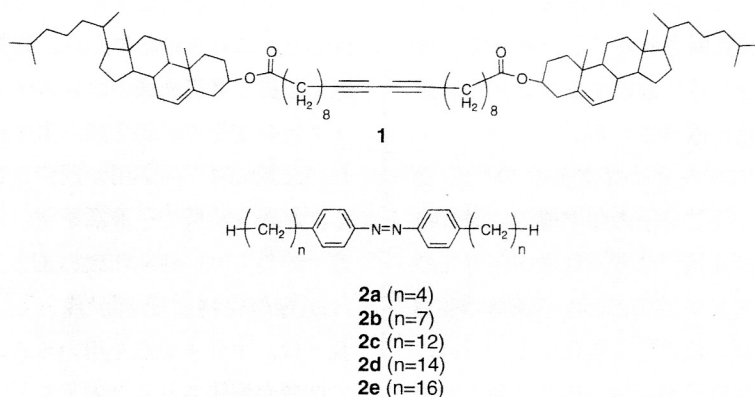


図2 コレステリック液晶1とアゾベンゼン誘導体2 a-eの化学構造

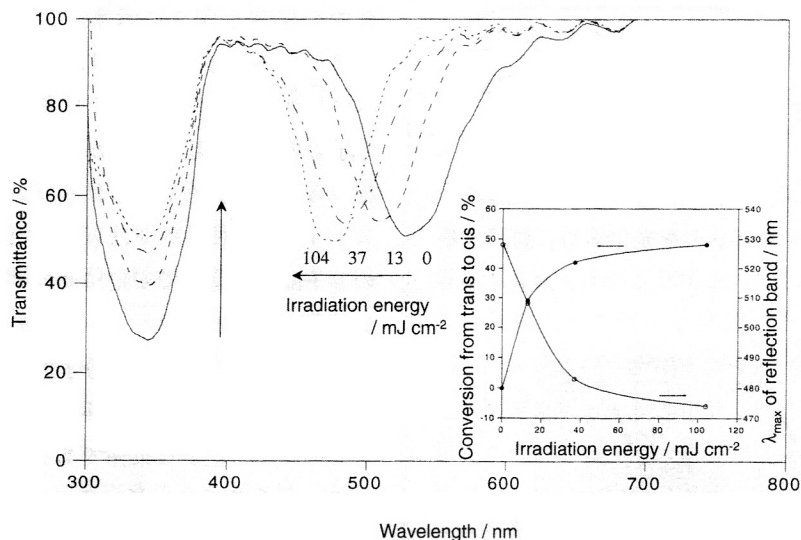


図3 1と2cの混合物(99:1重量比)を液晶温度から急冷して得たコレステリック固体膜(厚さ10 μm)の透過スペクトル。4種類の固体膜は、90℃で366 nm光を異なる光量照射した後に氷水に浸漬して得た。照射光量に対して2cのtrans体からcis体への異性化の割合と反射バンドのピーク波長をプロットした図を右下に示した

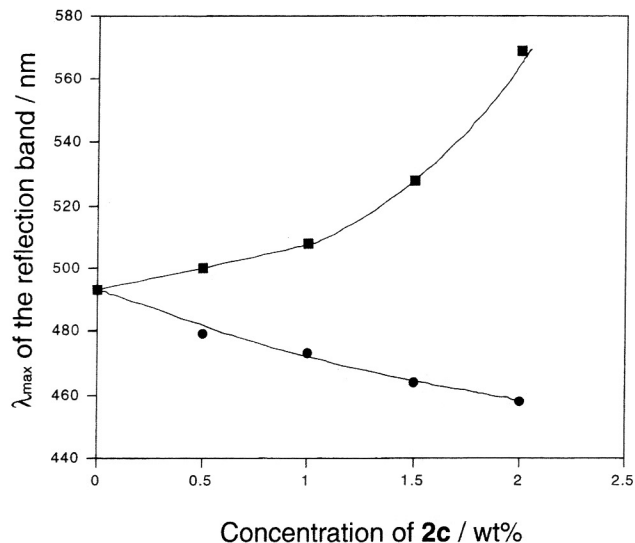


図4 アゾベンゼン誘導体 2c の添加濃度を変化させた時の、急冷後に得られるコレステリック固体膜の反射バンドのピーク波長。固体膜は、紫外線を照射せずに (■) もしくは光定常状態まで照射した後に (●) 93℃ から急冷して得た

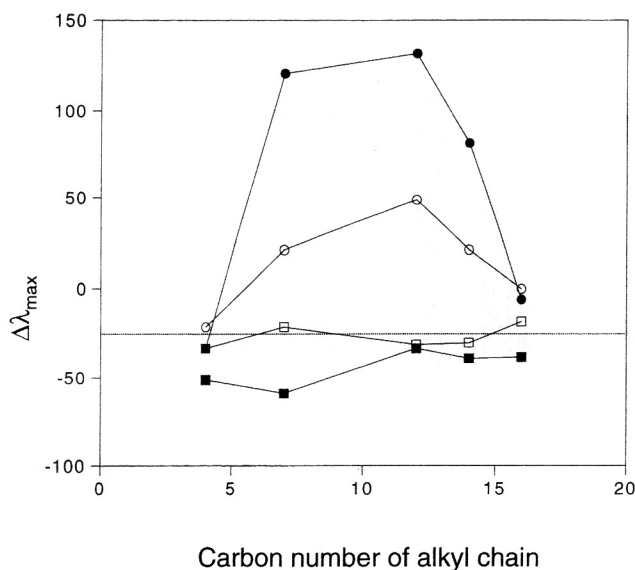


図5 添加したアゾベンゼン誘導体のアルキル置換基の炭素数と添加後における反射バンドの波長シフト  $\Delta\lambda_{\max}$  の関係。●：2 wt% 添加で照射なし。○：1 wt% 添加で照射なし。■：2 wt% 添加で光定常状態。□：1 wt% 添加で光定常状態。いずれも 90℃ から急冷して得たコレステリック固体膜で反射バンドを測定

て報告されている。Labes らはコレステリック液晶場によってオリゴフェニレンのような添加物はキラルな構造が誘起され、それがコレステリックピッチに影響を与え

ると考えている。また、Solladie らは、添加効果の大小がホスト分子とゲスト分子の形や大きさのマッチングに左右されることを示している。今回の結果のように、

trans-アゾベンゼンに置換されたアルキル鎖の微妙な長さの違いによって効果が大きく変化する現象は容易には説明できない。ただ、一定のアルキル鎖長を有するtrans-アゾベンゼンが大きさや形の点でホストであるコレステリック液晶とより強く相互作用し、キラル構造が誘起されやすいのではないかと考えられる。

図6には、紫外線照射後に急冷して得た干渉色を示す固体膜を室温に保った時の透過スペクトルの変化を示した。図には、比較のために紫外線を照射せずに得た固体膜の透過スペクトルも点線で示した。70時間程度の間起こる340 nm 付近のバンドの回復はアゾベンゼン誘導体の cis 体から trans 体への熱異性化反応に帰属できる。この紫外域での吸収スペクトル変化に対して、コレステリック構造に基づく 500 nm 付近の反射バンドはこの間全く変化していない。さらに、固体膜の色はアゾベンゼン誘導体の異性化反応を誘起する紫外線 (366 nm) や可視光 (>420 nm) の照射に対しても全く影響を受けなかった。また、1 wt% のアゾベンゼン誘導体を含む固体膜の反射色は室温で少なくとも1年は安定であった。しかし、いったん 120℃ 以上に加熱するとコレステリック構造は融け、アゾベンゼン誘導体は cis 体から trans 体へと戻った。

フォトンモードのフルカラー可逆記録

前項で述べた1とアゾベンゼ

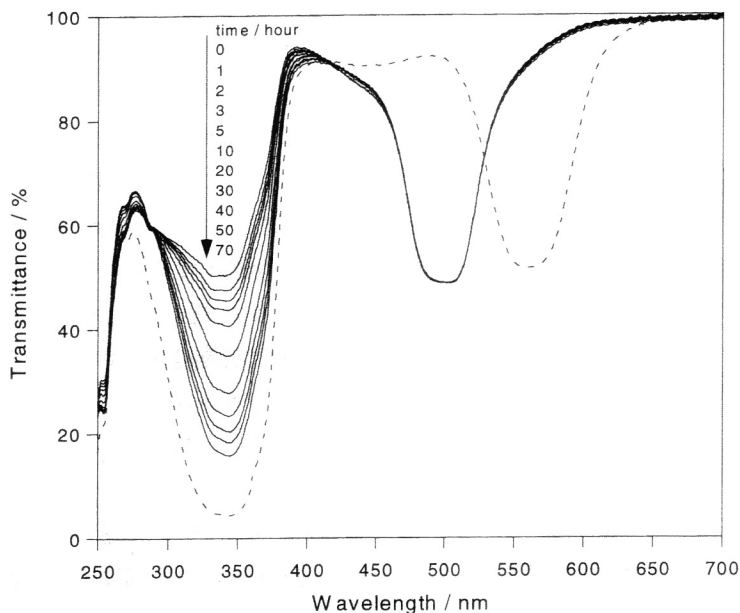


図6 紫外線照射後に液晶温度から急冷して得たコレステリック固体膜の透過スペクトルの室温保存下での変化(実線)。比較のため、紫外線照射なしで液晶温度から急冷して得たコレステリック固体膜の透過スペクトルを点線で示した。固体膜はいずれも1と2cの混合物を用いて88℃から急冷して作成

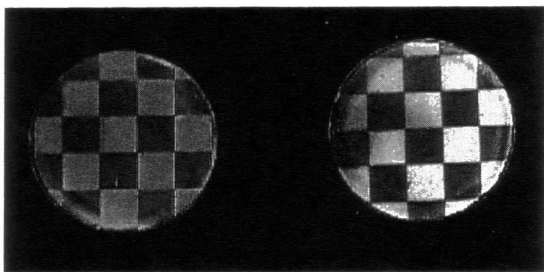


図7 網目の画像が記録された1と2c(98:2重量比)の混合物からなるコレステリック固体膜。各サンプルのサイズは直径が1cm。左と右の試料はそれぞれ87, 93℃で網目のマスクを介して紫外線照射することで赤い背景に青または緑の背景に青の像が記録されている

ン誘導体の混合物の特性は、光モードの可逆的なフルカラー画像記録を可能にする。図7に、マスクを介して紫外線を照射してから急冷することによって得られた固体膜の写真を示す。87℃で照射した試料では、マスクが黒色の部分が赤、透明部分が青に、93℃で照射した試料では、マスクが黒色の部分が緑に、透明部分が青に

固定されている。別のマスクを用いた実験では、マスクと液晶の間に約150μmの厚さのガラス板を介して照射しているにもかかわらず25μm程度の線を再現する解像力を示した。一度固定された像は、120℃以上への昇温で消え、再び液晶温度に保った後にマスクを介して紫外線照射することで像を作成でき、この操作は何度でも

繰り返して行うことができた。

また、一度急冷して固定した像は可視光や紫外線照射によって全く影響を受けなかった。

## おわりに

本解説では、コレステリック液晶状態での分子の再配列の俊敏さとコレステリック固体状態での分子配列の安定性を両立する中分子コレステリック液晶の特性を活かして、アゾベンゼン誘導体と液晶分子間の情報伝達を温度で制御する新しいゲート機能を紹介した。このゲート機能により、アゾベンゼン誘導体が光反応を起こすような明るい室内で、記録を安定に読み出すことを可能とし、フォトンモードでのフルカラー可逆記録が現実近づいた。

興味深い光機能を示す有機分子は数多く知られているが、実際に役に立つ材料へと応用される例は少ない。機能を役に立つ材料へと発展させるためには、生体内で行われているように分子と分子の間に働く作用をうまく利用して機能を高度に制御することが必要になる。今後は、生体すら驚くような連携によって人工分子が機能する分子システムの構築を目指したい。

- 1) (a) N. Tamaoki, K. Koseki, T. Yamaoka, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 105 (1990). (b) N. Tamaoki, S. Yoshimura, T. Yamaoka, *Thin Solid Films*, **221**, 132 (1992). (c) M. Uchida, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6442 (1993).
- 2) Y. Yokoyama, T. Yamane, Y. Kurita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1722 (1991).

- 3) M. Irie, O. Miyake, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8715 (1992).
- 4) (a) E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7088 (1971). (b) M. Eich, J. H. Wendorff, B. Peck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 59 (1987). (c) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 1214 (1988). (d) W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, B. J. Swettin, *Nature*, **351**, 49 (1991). (e) T. Ikeda, T. Sasaki, K. Ichimura, *Nature*, **361**, 428 (1993). (f) M. Brehmer, J. Lub, P. van de Witte, *Adv. Mater.*, **10**, 1438 (1998). (g) A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, **25**, 679 (1998).
- 5) N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, H. Matsuda, *Adv. Mater.*, **12**, 94 (2000).
- 6) (a) W. Haas, J. Adams, J. Wysocki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 371 (1969). (b) J. Adams, W. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 2026 (1971).
- 7) (a) N. Tamaoki, A. Parfenov, A. Masaki, H. Matsuda, *Adv. Mater.*, **9**, 1102 (1997). (b) N. Tamaoki, T. Terai, H. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 6113 (1998). (c) N. Tamaoki, G. Kruk, H. Matsuda, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2381 (1999). (d) G. Kruk, N. Tamaoki, H. Matsuda, Y. Kida, *Liq. Cryst.*, **26**, 1687 (1999). (e) N. Tamaoki, M. Moriyama, H. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 509 (2000).
- 8) M. Moriyama, N. Tamaoki, S. Song, H. Matsuda, submitted.
- 9) H. Kozawaguchi, M. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 651 (1975).
- 10) M. M. Labes, W. Shang, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2773 (1991).
- 11) G. Solladie and G. Gottarelli, *Tetrahedron*, **45**, 1425 (1987).

## PROFILE



玉置信之 物質工学工業技術研究所 機能分子化学グループリーダー 工学博士  
 [経歴] 昭和57年千葉大学工学部卒, 同年東洋紡績(株)総合研究所入所, 平成4年千葉大学大学院自然科学研究科博士課程修了, 同年通産省工技院繊維高分子材料研究所入所, 5年組織改編に伴う研究所の名称変更により物質工学工業技術研究所, 12年より現職。この間, 平成7~8年米国スクリプス研究所博士研究員。[専門] 高分子・有機材料の化学。[趣味] 野球観戦, 自転車旅行。[連絡先] 305-8565 つくば市東1-1 (勤務先)  
 E-mail: tamaoki@nimc.go.jp

## PROFILE



守山雅也 科学技術振興事業団科学技術特別研究員 理学博士  
 [経歴] 平成5年筑波大学第一学群自然科学類卒, 10年同大学院化学研究科博士過程修了, 同年通産省物質工学工業技術研究所特別技術補助職員, 11年より現職(物質研に派遣)。[専門] 有機光化学。[趣味] 読書。[連絡先] 305-8565 つくば市東1-1  
 E-mail: moriyama@nimc.go.jp

## PROFILE



松田宏雄 物質工学工業技術研究所 光情報機能材料グループリーダー 工学博士  
 [経歴] 昭和54年早稲田大学理工学部応用化学科卒, 56年同大学院理工学研究科博士前期課程修了, 同年通産省工技院繊維高分子材料研究所入所, 平成5年より現職。[趣味] 庭いじり, 篆刻。[連絡先] 305-8565 つくば市東1-1 (勤務先)  
 E-mail: hmatsuda@home.nimc.go.jp

©2000 The Chemical Society of Japan