

# 総説

## コレステロール誘導体の新規な光学機能の発現

玉置 信之

物質工学工業技術研究所 分子工学部 機能分子化学グループ  
(〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1)



### Novel Optical Functions of Compounds Derived from Cholesterol

Nobuyuki TAMAOKI

*Molecular function group, Department of molecular engineering,  
National Institute of Materials and Chemical Research\*  
(1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305-8565)*

**Abstract:** A new cholesteric liquid crystals that respond quickly to stimuli such as temperature change or photoreaction of a doped compound in a liquid crystalline phase were found and stable molecular ordering below 80°C in the solid state brought about by rapid cooling from the liquid crystalline phase was noted. By changing the temperature at which rapid cooling start or degree of photoisomerization of photochromic compounds, colors from the visible spectral region reversibly fixed as interference colors. The compounds exhibited surface-directed self-assembly in a helical molecular ordering to form optically reflecting solid film on spin-coating from solution. All these may be considered properties of liquid crystals of medium-molecular-weight with over 1000 mass units. Through these properties, it is possible to obtain a re-writable full color recording in a photon or thermal mode.

**Key words:** cholesteric, color, recording, photochromism, photoisomerization, azobenzene, self-assembly, solid film, medium molecular weight

#### 1 はじめに

油化学の世界でもなじみのあるコレステロールと脂肪酸のエステルは、コレステリック液晶性を示す代表的な化合物である。コレステリック液晶が示す干渉色は液晶の発見以来多くの人々を魅了し、その結果、その分子配列や色の温度、電場、不純物依存性等が詳細に研究された。また、その特性を利用した多数のディスプレイやセンサーが提案されている。一方で、液晶分子の高分子量化により干渉色が固定される現象も古くから研究されている。液晶構造を固定し、その特異的で大きな光学特性(旋光性や光の選択反射)を記録材料や受動光学素子(光学位相板や光学フィルター)へ活用しようという新しい応用が考えられている。

これまで、分子量が1000以下で単一分子量の低分子液晶や、分子量が1万以上で一般的に分子量分布のある高分子液晶の研究は多いが、その間の分子量を有する液

晶性化合物、すなわち中分子液晶の合成や物性に着目した研究は少ない。われわれは、近年、比較的分子量が大きな(分子量1000程度以上)単一分子量の液晶性化合物の中に、低分子液晶と高分子液晶に見られる特徴の両者を示すコレステリック液晶を見いだした。すなわち、高温での液晶状態では、温度変化や添加した物質の構造変化に対して十分に速く応答して干渉色を変化させ、かつ急冷して得られるコレステリック固体状態は室温で十分に安定で3年以上も干渉色に変化しない。このような中分子液晶とも言える物質の特徴は、これまであまり注目されてこなかった。われわれはこの特徴を書き換えが可能なカラー情報記録材料へ応用できると考えている<sup>1)</sup>。

本文では、まずコレステリック液晶の干渉色とその固定化現象に関する研究を振り返り、続いてわれわれが最近研究を進めているジカルボン酸ジコレステリルエステル構造を有する中分子コレステリック液晶に関して、コ

レステリック固体状態の形成, 分子構造とコレステリック固体状態の性質の関係, コレステリック固体薄膜の特異な熱-光学特性を利用した熱モードもしくは光モードでのカラー情報記録についての成果を紹介する。

## 2 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 Fig. 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 =  $S$  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,  $P = 2S$ ) 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。従って, 角度をつけて観察するとより短波長の色が観察される。

## 3 高分子コレステリック液晶による干渉色の固定

通常のコレステリック液晶状態は流動性があるため, 干渉色は温度, 電場, 圧力等の外部環境の変化やガス状不純物の混入により変化する。このコレステリック液晶の干渉色が, 玉虫の色のように変化しない固体状態として固定される現象は高分子コレステリック液晶について盛んに研究されてきた。高分子量化や架橋構造をもたせ

ることで流動性が失われると同時に分子運動の自由度が制限され, らせん状の分子配列が固定される。高分子を用いてコレステリック液晶の分子配列が固定された例を分類すると (1) リオトロピック液晶性高分子の濃厚溶液をキャスト, 乾燥する<sup>2),3)</sup>, (2) ガラス転移温度が液晶温度範囲内にあるコレステリック液晶性高分子を合成し, 等方相から徐冷する<sup>4)~6)</sup>, (3) コレステリック液晶状態で光重合する, 方法に大別される<sup>7)~9)</sup>。(1)の方法では任意の色を固定したり部分的に異なる色を固定することは困難であるが(2)の方法によれば平面上に任意の色を固定することが可能である。ただし, 高分子を用いているためにらせん構造が平衡状態に達するまで数時間を要するため部分的に異なる色を固定することは困難である。(3)の方法は九州大学の筒井によって初めて実現された<sup>7)</sup>。すなわち, 光重合開始剤を含むポリブチルグルタマートとトリエチレングリコールジメタクリレート混合物(リオトロピック液晶)をガラス板間に挟み(この状態で選択反射を示す), 温度を変えて光重合を行うと温度によって異なる色が固定された。光重合後の膜は架橋構造を有するために温度を変化させても色は変化しない。また, フォトマスクを通して光重合した後に, 温度を変えて全体を照射することで複数の色からなるイメージを固定することも可能である。その後, リオトロピック液晶を用いる類似の方法やコレステリック液晶性の(メタ)アクリレートモノマーを光重合する方法等が報告された<sup>8),9)</sup>。

## 4 コレステリック液晶性中分子

低分子コレステリック液晶に関しては, フタル酸モノコレステリルエステルが 27 °C 付近でコレステリック液晶の干渉色である青色を保ったままガラス状態に固化することを, 1971 年に大阪大学の Tsuji らが初めて報告

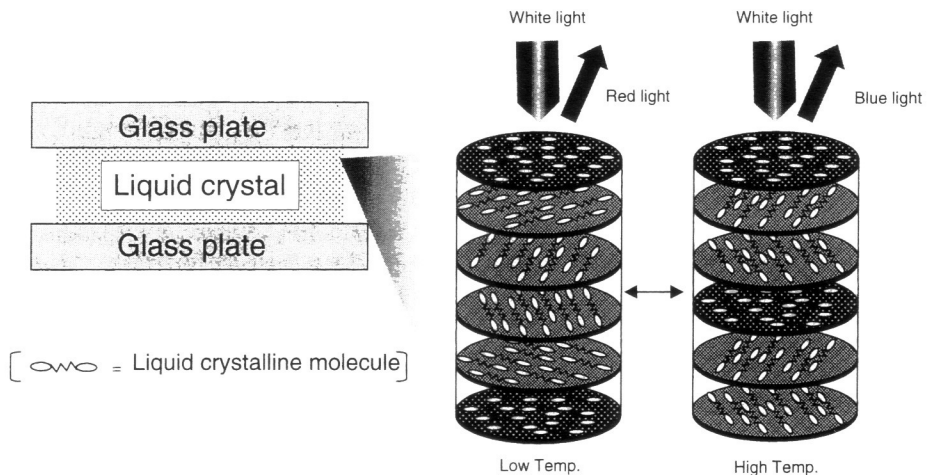


Fig. 1 Molecular alignment and optical property of the cholesteric liquid crystalline phase.

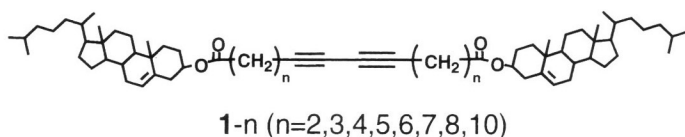


Fig. 2 Chemical structures of dicholesteryl esters with the medium molecular weight.

した<sup>10</sup>).最近では、比較的分子量の大きなコレステリック液晶とネマチック液晶の混合物で、ガラス転移温度が室温以上に存在し安定にコレステリック液晶色を固定できるものが見いだされている<sup>11</sup>).これらの研究が対象とした化合物(又は組成物)は、ガラス転移温度がコレステリック液晶の温度範囲内にあるため、徐冷した場合においてもガラス転移直前の一定の干渉色が固定され、その後の温度変化では結晶相は現れない。

われわれは、二つのコレステリル基を有する比較的分子量の大きな化合物(ただし、高分子ではない)の分子構造と液晶性の相関を調べている際に一部の化合物がガラス板間に挟まれた薄膜固体状態で可視域内の任意の色に可逆的に固定されることを見いだした。合成した化合物1-8 (Fig. 2) は再結晶後、白色粉末として得られ87~115°Cの温度範囲でコレステリック相を示した。この温度範囲から0°Cまで急冷するとガラス状に固化してコレステリック干渉色を示す状態が固定された。冷却

を開始する温度を変化させることで固定される干渉色は連続的に青から赤まで変化し、その色は室温で安定であった (Fig. 4)。また、119°C以上に加熱することで干渉色は消え、さらに別のコレステリック液晶温度から急冷することで別の干渉色を固定することも可能であった。粉末X線構造解析、反射スペクトル、旋光分散の測定等の結果から、干渉色を示す固体物質はコレステリック液晶状態でのらせん状分子配列を保っていることが判明した。さらに熱分析の結果より、色が固定されたガラス状態のガラス転移温度は約80°Cであること、本化合物が結晶状態で二種類の多形を示すこと、またガラス状態からの昇温過程で結晶へ転移する際に、多形結晶の量比が固定されたガラス状態の色によって変化することを見出している (Fig. 5)。

この化合物は、ガラス転移温度が結晶状態の温度範囲にあるにもかかわらず、液晶状態から急冷して得たガラス状態が安定で、ガラス転移温度が非常に高いことに特徴を有する。液晶性化合物の分子構造とガラス状態の安定性の相関を調べるために、コレステリル部の数、メチレン鎖長および中央の連結部分の構造を変化させてガラス状態の熱物性を調べた結果<sup>12),13)</sup>, (1) 安定性へのメ

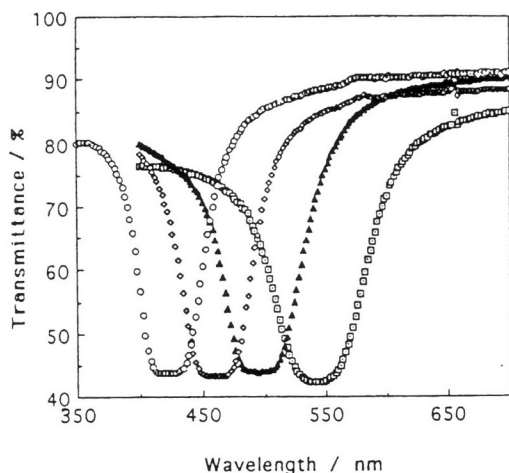


Fig. 3 Transmission spectra of colored solid films obtained by changing the temperature at which quick cooling process started. circle : 115°C ; diamond : 105°C ; triangle : 100°C ; square : 95°C. Negative peak for each film in the measurement of transmittance are not due to absorption of the film but due to reflection, which is verified by the coincidence of the position of the positive peaks in separate experiments of reflection spectra.

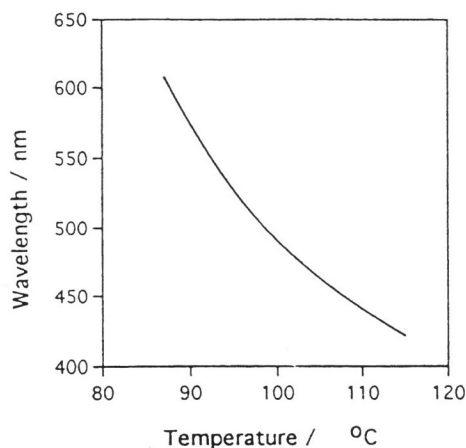
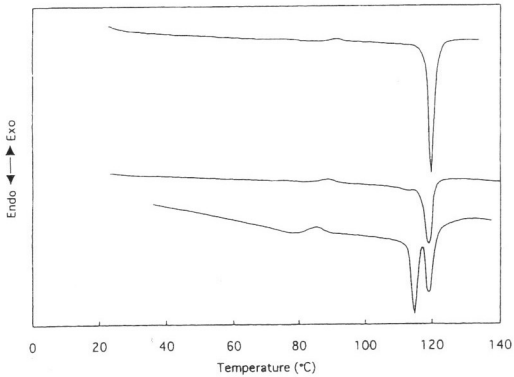


Fig. 4 Relationship between temperature at which quick cooling process started and the wavelength of peaks in transmission band for the solid cholesteric films. The temperature was controlled and measured with a hot stage (Metler FP-80 and FP-82).



**Fig. 5** DSC thermograms of 1-8 on heating from the blue, green or red solid states. Top, from red solid state ; middle, from green solid state ; bottom, from blue solid state.

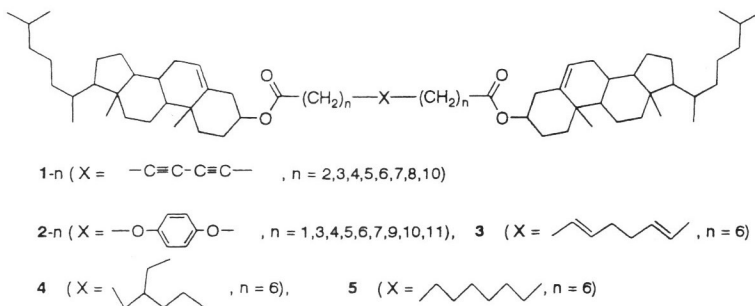
チレン鎖の偶奇効果が見られること、(2) ジアセチレン構造以外のユニットを連結部に用いることも可能であること等がわかってきている (Fig. 6)。また、ガラス状態と結晶状態の赤外吸収スペクトルを比較した結果、ガラス状態の安定化には、エステル部の分子間双極子-双極子相互作用が重要な役割を果たしていることが示唆された。

### 5 溶液からのコーティングによるコレステリック固体薄膜の形成<sup>14)</sup>

前項では、コレステリック液晶化合物である中分子コレステロール誘導体が、100 °C 付近の液晶相からの急冷却によって、液晶配列を維持した安定なガラス状固体を生成することを紹介した。中分子コレステロール誘導体は、さらに、その溶液をスピコートなどの方法で基板に塗布し、溶媒を除去することによっても、同様なガラス状固体膜を形成する。すなわち、1-8 を塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、THF 等の有機溶媒に溶解し、その溶液を 2~40 °C 下、ワイヤー・パー法、スピコート法により、ガラス基板に均一に塗布

し、溶媒を自然に除去することによって固体膜を作成した。各溶液から作成した固体膜は、反射スペクトル、円偏光二色性スペクトル及び旋光分散スペクトルの結果からコレステリックピッチを有したガラス状固体膜であり、そのらせん状周期構造によって反射色を呈することが確認された (Fig. 7)。膜厚は約 3 μm であり、反射バンドの極大波長は溶媒の種類や作成温度に依存した。塩化メチレン溶液からの固体膜については作成温度が低いほど長波長の反射バンドを有し、40 °C で緑色 ( $\lambda_{\max} \approx 530$  nm), 20 °C で赤色 ( $\lambda_{\max} \approx 610$  nm), さらに 2 °C で作成するとその反射バンドは赤外域 ( $\lambda_{\max} \approx 830$  nm) まで達することが分かった (Fig. 8)。

これらの結果は、純粋な状態では液晶温度が 87 °C 以上である化合物 1-8 が、溶媒からの塗布の過程で得られる高濃度溶液の状態では室温付近で液晶相を取っていることを示唆する。そこで、そのことを確認するために化合物 1-8 と 1,2-ジクロロエタンからなる混合物で混合比を種々変えたものの DSC を測定した (Fig. 9)。DSC 測定の結果は、1,2-ジクロロエタンの添加量を増加させていくと純粋な 1-8 に比べて液晶温度域が低温側にシフトすると同時に液晶温度域が狭くなることを示している。しかし 81 wt% 以下の濃度で液晶温度域はなくなりその濃度での転移温度は 48 °C である。すなわち、化合物 1-8 と 1,2-ジクロロエタンの混合系では、室温付近で液晶相を取るような濃度はないことになる。以上の DSC を用いた結果は、あくまで平衡状態でのものである。実際の溶液からの塗布では、濃度が急激に変化する。その際、液晶分子の構造や分子配列は、その瞬間の濃度で最安定化されたものではないはずである。この傾向は、分子の再配列がより遅いと考えられる高分子や中分子ではより顕著になってもおかしくない。今回の溶液からのコレステリック固体薄膜形成は、急激な濃度変化に分子配列が追従できず非平衡状態となり、本来結晶となる濃度と温度で液晶相が発現されたものとして理解できる。これももう一つの中分子液晶の特徴と言える。



**Fig. 6** Chemical structures of synthesized dicholesteryl esters.

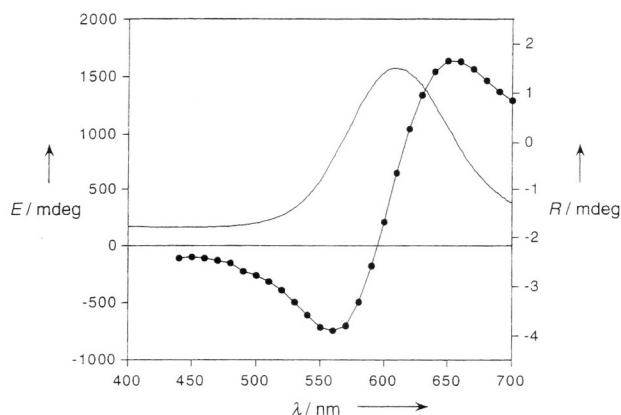


Fig. 7 Optical rotation dispersion (solid line with closed circles) and circular dichroism spectrum (solid line) of the red solid film.

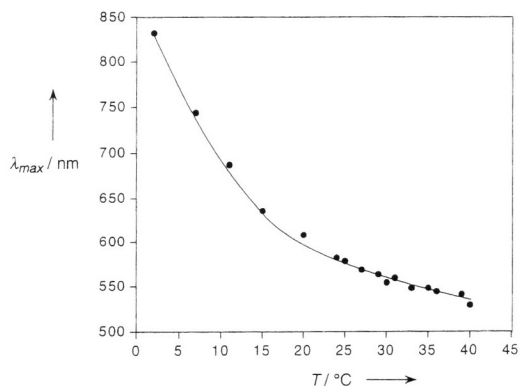


Fig. 8 Relationship between the surface temperatures of the substrate and the wavelength of peaks in the transmission band for the colored solid films obtained from 1-8. The temperature was controlled and measured with a hot stage (Iuchi Thermo Plate TP-80).

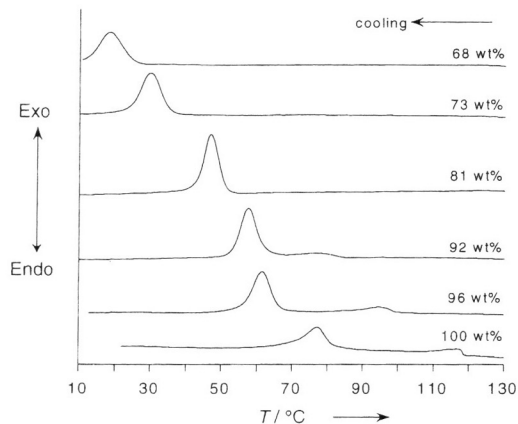
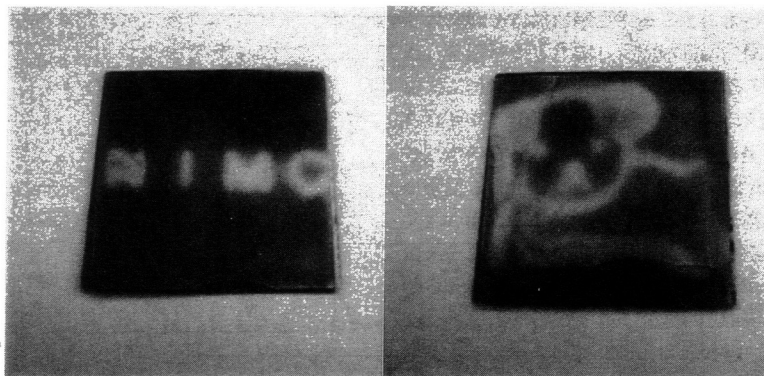


Fig. 9 DSC thermograms at cooling rate of 2°C/min for the mixtures of 1-8 and 1,2-dichloroethane in different ratios. The concentration of 1-8 is noted above each line.

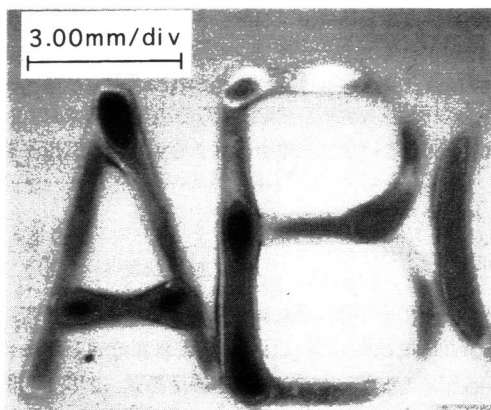
## 6 コレステリック液晶性中分子による熱記録

本特性を利用するとサーマルヘッド（冷却ヘッド）を用いる方法やレーザーで加熱する方法により平面上にカラーのパターン形成も可能である。サーマルヘッド（冷却ヘッド）を用いる方法では、まず二枚の薄いガラス板間に挟んだサンプルを加熱して熔融し、その後、全体をコレステリック液晶温度範囲内の希望する色を示す温度に保つ。そこでパターン状のサーマルヘッドもしくは冷却ヘッドをガラス板上に乗せ、直ちにサンプルを0°Cに急冷した。サーマルヘッドを用いる方法では背景より浅色のイメージが（たとえば赤い背景の上に青いイメージ）、冷却ヘッドを用いる方法では背景より深色のイメー

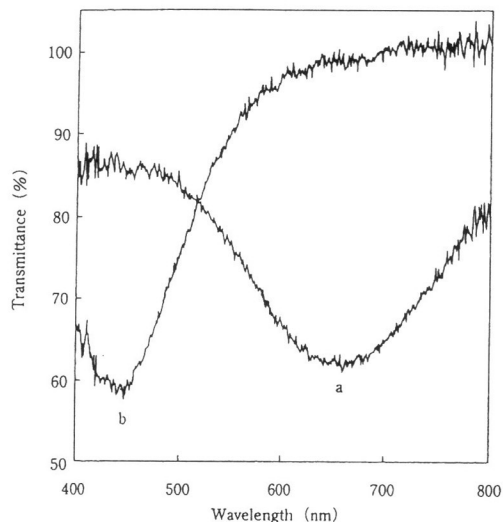
ジ（たとえば青い背景の上に緑のイメージ）が記録できた（Fig. 10）<sup>15</sup>。得られたイメージは119°C以上に加熱することで消去され、その後別のイメージが記録でき、このサイクルは何度でも繰り返された。レーザーを用いる場合にはより狭い領域を加熱することが可能になり、自然冷却によってできさぬ周囲への速い熱の拡散で急冷操作と同じ効果が期待できる。これまで炭酸ガスレーザーを用いることで熱吸収層なしに直接、点や線を記録している。現在までのところレーザーパワーを変化させることで色を調節することは実現していないが、すでに青い背景に500~1000 μm幅の赤い線でアルファベットの文字を書き込むことに成功している（Fig. 11, 12）<sup>16</sup>。



**Fig. 10** Photographs of letters of alphabet and a dog recorded on cholesteric solid films. This photograph is taken at room temperature. The size and the thickness of the glass plates are  $18 \times 18$  mm and 0.13 mm, respectively. The thickness of the cholesteric films, controlled by the amount of the compound and the pressure during the preparation of the sample, was  $10 \sim 20$   $\mu\text{m}$ .



**Fig. 11** A photograph of letters of alphabet recorded on a cholesteric solid film. A cholesteric solid film fixed in blue color between two glass plates was heated in imagewise manner by  $\text{CO}_2$  laser and cooled down at room temperature. Heated area was fixed in red color.



**Fig. 12** Transmission spectra, a and b, of a cholesteric solid at image area (red) and background (blue), respectively.

## 7 コレステリック分子配列の光化学的制御と可逆的固定

コレステリック液晶のらせんピッチは、液晶自身もしくは微量の添加物の光反応によって変化する。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<sup>17)</sup>らや Sackmann<sup>18)</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。われわれは、中分子液晶を用いることで問題が解決されると考えた<sup>19), 20)</sup>。

われわれが用いたフォトクロミック化合物の構造を Fig. 13 に示す。ジアルキルアゾベンゼン **6 a-e** は液晶性化合物 **1-8** 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 °C 以上で十分に速い熱異性化速度を示す。1~2 wt% の 6c を含む 1-8 と 6c の混合物をガラスもしくは石英板間に挟み 120 °C 以上に昇温し 90 °C へ冷却することで、厚さ約 10  $\mu\text{m}$  の光を反射する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 °C 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。Fig. 14 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  $\pi$ - $\pi^*$  遷移による吸収バンドである。Fig. 14 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 (Fig. 15)。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。Fig. 16 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  $\Delta\lambda_{\text{max}}$  ( $=\lambda_{\text{max}}-\lambda_{\text{max}(0)}$ ) ( $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\lambda_{\text{max}(0)}$  はそれぞれアゾベンゼンを添加した 1-8 および純粋な 1-8 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 1-8 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  $\Delta\lambda_{\text{max}}$  を表している。炭素数 7 と 12 でシフト量  $\Delta\lambda_{\text{max}}$  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  $\Delta\lambda_{\text{max}}$  の変化は小さい<sup>20)</sup>。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易いのではないかと考えられる。

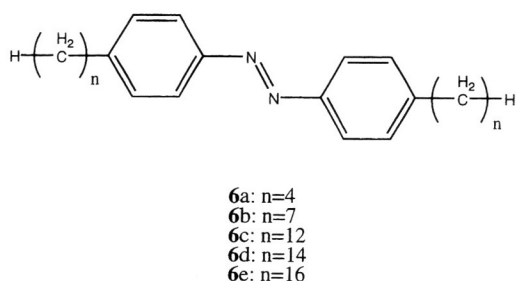


Fig. 13 Chemical structures of doped azobenzene derivatives.

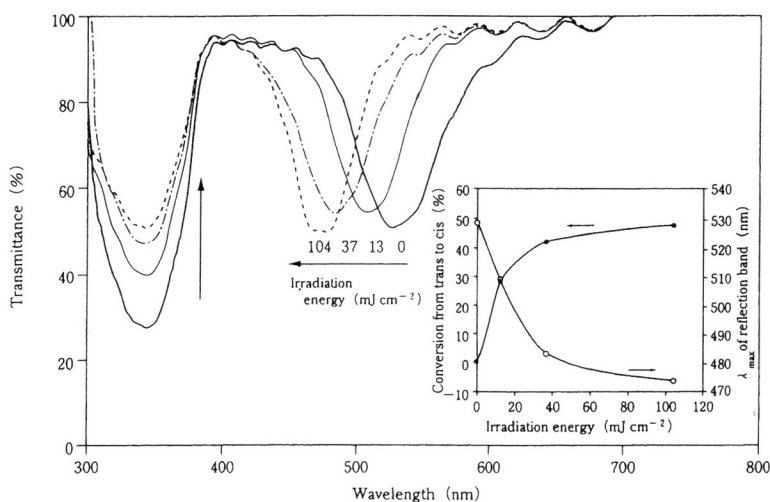
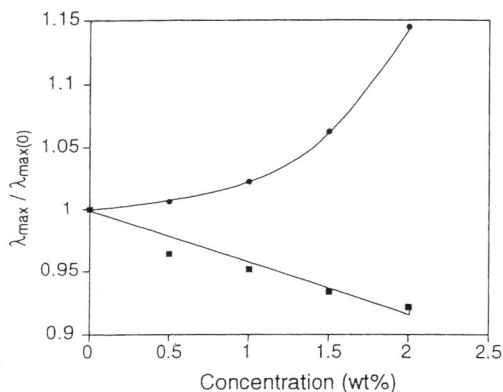
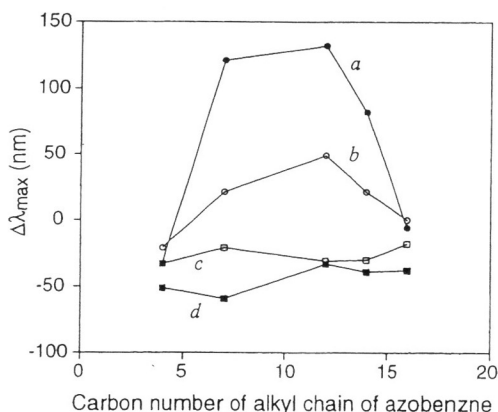


Fig. 14 Transmission spectra of the super-cooled solid films of a mixture consisted of 1-8 and 6c (99 : 1 weight ratio) with 10  $\mu\text{m}$  thickness. Four solid films were prepared by dipping the mixture between two glass plates into ice-water after exposure to 366 nm light with different irradiation energy at 90 °C. Plots of  $\lambda_{\text{max}}$  of reflection band and conversion from *trans* to *cis* against irradiation energy are shown in the right-bottom corner.

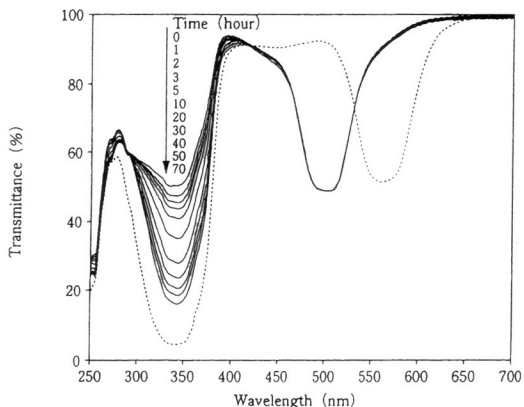


**Fig. 15**  $\lambda_{\max}$  of the reflection band for the super-cooled solid films of mixtures consisted of 1-8 and 6c in different ratios. Solid films were prepared by dipping the mixture between two glass plates into ice-water with (■) and without (●) exposure to 366 nm light at 93°C. Irradiation energy that attain a photostationary state was 492 mJ/cm<sup>2</sup>.



**Fig. 16** The change in  $\lambda_{\max}/\lambda_{\max(0)}$  as a function of carbon number of substituted alkyl chain of azobenzenes 6a, 6b, 6c, 6d, 6e. (a): Before irradiation of the films including 2 wt% of *trans*-azobenzenes. (b): Before irradiation of the films including 1 wt% of *trans*-azobenzenes. (c): After irradiation of the films including 2 wt% of the azobenzenes with 366 nm-light (azobenzenes changes almost *cis* forms). (d): After irradiation of the films including 1 wt% of the azobenzenes with 366 nm-light (azobenzenes changes almost *cis* forms).

**Fig. 17**には、紫外線照射後に急冷して得た反射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



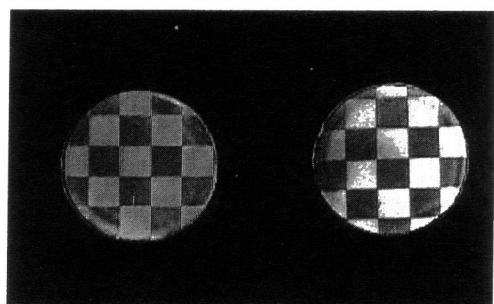
**Fig. 17** A transmission spectrum of a super-cooled solid film obtained without irradiation and the change in transmission spectra of the solid films obtained after irradiation while at room temperature. Solid films were prepared by dipping the mixture consisted of 1-8 and 6c (99 : 1 weight ratio) between two glass plates into ice-water with or without irradiation to 366 nm light at 88°C.

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、一旦 120°C 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。

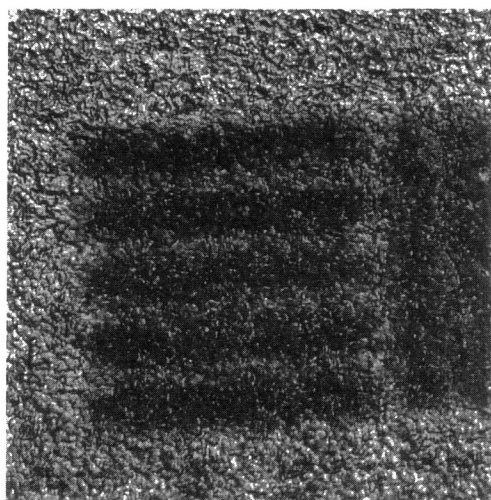
## 8 光モードのフルカラー可逆記録<sup>19),20)</sup>

前項で述べた 1-8 とアゾベンゼ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。**Fig. 18** にマスクを介して紫外線を照射しそこ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°C 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°C 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。マスクと液晶の間に約 150 μm 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 25 μm 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°C 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





a



b

**Fig. 18** A photograph of the super-cooled solid films of a mixture consisted of 1-8 and 6c (98 : 2 weight ratio) between two glass plates. The size and the thickness of the glass plates are 10 mm (diameter) and 0.14 mm for the round samples. The mixture was exposed to 366 nm light through a mask at a certain temperature before cooling by dipping it in ice bath. a, Samples with mesh images. Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) and exposure energy ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ): sample on the left, 87, 246; sample on the right, 93, 246. b, A sample with a resolution pattern. Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) and exposure energy ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ): 93, 492.

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。

## 9 終わりに

今回は、コレステリック中分子から得られる安定なガラス状態、およびそれを利用した新しい画像記録につい

て紹介した。本材料は、現在ロイコ色素/長鎖アルキル顕色剤タイプや高分子/長鎖カルボン酸分散タイプで実現されている単色型のリライト記録をフルカラー化でき、リライトカード、リライトラベル、ICカード表面の可視表示、さらにはリライトペーパーへの応用が考えられている。中分子液晶という分野は未だ研究例が少なく、言葉さえまだ認知されていない状態である。今後、基礎、応用の両面で研究が進み、中分子ならではの性質が数多く明らかになることを期待したい。

(受付: 2000年6月8日, 受理: 2000年7月4日)

## 文 献

- 1) N. Tamaoki, A. V. Parfenov, A. Masaki, H. Matsuda, *Adv. Mater.*, **9** (14), 1102 (1997).
- 2) E. T. Samulski, A. V. Tobolsky, *Nature*, **216**, 997 (1967).
- 3) T. Tachibana, E. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46** (8), 2583 (1973).
- 4) H. Finkelmann, J. Koldehoff, H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (12) 935 (1978).
- 5) S.-L. Tseng, G. V. Laivins, D. G. Gray, *Macromolecules*, **15**, 1262 (1982).
- 6) J. Watanabe, T. Nagase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **164**, 135 (1988).
- 7) T. Tsutsui, T. Tanaka, *Polymer*, **21**, 1351 (1980).
- 8) P. J. Shannon, *Macromolecules*, **17**, 1873 (1984).
- 9) M. Muller, R. Zentel, H. Keller, *Adv. Mater.*, **9** (2), 159 (1997).
- 10) K. Tsuji, M. Sorai, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1452 (1971).
- 11) H. Shi, S. H. Chen, *Liq. Crystals*, **19** (6), 849 (1995).
- 12) N. Tamaoki, G. Kruk, H. Masuda, *J. Mater. Chem.*, **9** (10), 2381 (1999).
- 13) G. Kruk, N. Tamaoki, H. Matsuda, Y. Kida, *Liq. Cryst.*, **26** (11), 1687 (1999).
- 14) N. Tamaoki, M. Moriyama, H. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (3), 509 (2000).
- 15) 記録された実際のカラーイメージについては、文献1もしくは *Nature*, **391**, 745 (1998) を参照のこと。
- 16) N. Tamaoki, T. Terai, H. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (11), 6113 (1998).
- 17) (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).
- 18) E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7088 (1971).
- 19) N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, H. Matsuda, *Adv. Mater.*, **12** (2), 94 (2000).
- 20) M. Moriyama, N. Tamaoki, S. Song, H. Matsuda, submitted.