

平成 22 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19350090

研究課題名（和文） 強誘電性柱状液晶相の実現

研究課題名（英文） Realization of ferroelectric columnar liquid crystal phases

研究代表者

岸川 圭希 (KISHIKAWA KEIKI)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40241939

研究成果の概要（和文）：分極反転を示す液晶性尿素化合物の構造を最適化することによって、応答速度が速く、電圧除去後も分極を保持するような柱状液晶相の実現を試みた。アルキル鎖長を長くすることによる自発分極の減少により、柱状分子集合体の分極構造を解明し、分子長をV字形のまま伸長することにより、液晶温度の低温化と応答速度の向上を実現できた。また、尿素分子の両アームにある酸素原子がスイッチングに必要であることが判明した。

研究成果の概要（英文）：Realization of ferroelectric columnar liquid crystal phases were attempted by modification of the molecular structures of liquid crystalline urea compounds. The polar structure of the column was clarified by the effect of alkyl chain length of the urea compounds. Lowering of the liquid crystal temperature range and improvement of the response time on applying a triangular wave voltage were observed in the liquid crystal phases. Further, it was found that the oxygen atoms in the arms of the urea molecules are necessary for the polar switching.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2008年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：液晶，強誘電性，記録素子，解析・評価，マイクロ・ナノデバイス

## 1. 研究開始当初の背景

カラム軸方向に分極を有する強誘電性柱状液晶相を実現する試みは、古くから行われているが、成功例は報告されていない。

これまでは、主に分子形状を利用した方法が試みられ、ボウル形 (A. M. Levelut, et al, *J. Phys. (France)*, 47(2), 351-357 (1986)), 円錐形 (B. Xu, et al, *Angew. Int.*

Ed., 35(18), 2094-2097 (1996)), 及び, シヤトルコック形 (M. Sawamura, et al, *Nature*, 419(6908), 702-705, (2002)) などの分子が報告されている。これらの分子は一方向に重なるが, 隣接カラムは逆を向いて並び, 分極は打ち消される (図 1)。安定化して, 分子方向が変わらないので, 強誘電的なスイッチングが起こらなかった。

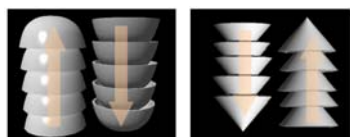
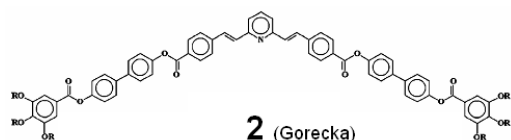
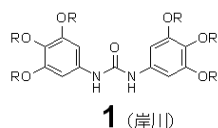


図 1. ボウル形と円錐形の充填モデル

最近になり, 強誘電的スイッチングを示す柱状液晶相について, 以下の 2 例が報告された。岸川 (研究代表者) らが合成した分子 **1** (Rは直鎖アルキル基) は, 分子間水素結合で直線的に並び, ウレア部分が方向を変えることにより, 分極の反転を示した (岸川ら, *J. Am. Chem. Soc.* 127(8), 2565-2571 (2005))。また, Goreckaらの例では, 積み重なった分子 **2** (Rは直鎖アルキル基) が分子全体の方向を変えることにより, 分極反転を示した。(*J. Am. Chem. Soc.*, 126(49), 15946-15947 (2004))。両者ともに, 竹添らの SHG (第二次高調波) 測定により分極反転が確認された (竹添ら, *J. Mater. Chem.*, 16(25), 2412-2416 (2006))。しかし, いずれも, 電圧を除去すると分極が保持されないため, 本当の意味での強誘電性柱状液晶相ではなかった。



## 2. 研究の目的

柱状液晶相において, 「外部電場印加により, 分極方向が揃い, その分極が電場除去後も維持される性質 (強誘電性)」を実現する (図 2 参照)。さらに, 分子レベルの超高密度記録素子 (図 3) を実現するための, 基礎を確立する。



図 2. 強誘電性柱状液晶相 (電場により分極反転し, 電場除去後も分極が維持する)



図 3. 超高密度記録 (カラム集合体ごとに微小電極で反転できる)

## 3. 研究の方法

分子 **1** において, 分子構造の最適化を行い, スwitching速度の向上と, 強誘電性柱状液晶相の実現をする。具体的な研究について以下に列記する。

- (1) アルキル鎖長と自発分極の関係からスイッチング機構を解明する
- (2) 分子形状・長さや液晶性・スイッチング能の関係を調べる
- (3) 尿素誘導体分子のアーム部分の構造と液晶性・スイッチング能の関係を調べ必要な構造を特定する
- (4) 新規尿素化合物の分極反転性能評価  
これらについて詳細な研究を行うことにより, 性能の向上と強誘電性実現を目指した。

## 4. 研究成果

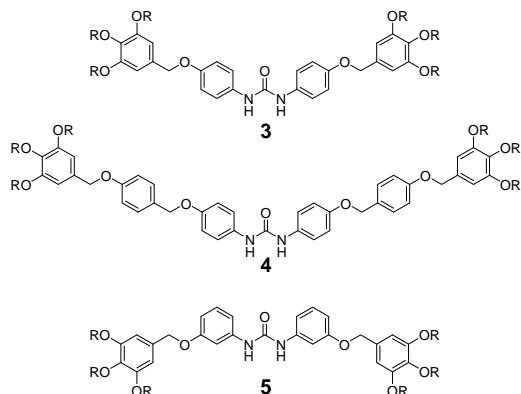
### (1) アルキル鎖長と自発分極の関係からスイッチング機構を解明する

化合物 **1** において, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> の化合物を合成したところ, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 以外のすべての化合物が 2 種類の柱状液晶相 (矩形相, 六方相) を示した。電気光学測定においては, 各化合物の六方柱状相のみが図 2 のような分極反転を示した。分極反転のピーク面積から自発分極を測定した。その結果, カラムの直径が大きくなると, 自発分極の値 (分極反転ピークの面積の半分) が小さくなることを判明した。このことは, 一本当たりのカラムの自発分極値が一定であるが, 1cm<sup>2</sup> の電極上に乗るカラムの本数が, カラム直径が大きくなるために少なくなることを示している。自発分極とカラム直径 (それぞれ実験値) から概算したカラム一本あたりの分極が電気素量 (1.60 × 10<sup>-19</sup>C) の約 30% 程度 (電気素量を 1 とすると 0.3) となることを判明した。したがって, 図 2 のスイッチングモデルが妥当であることを示している。

### (2) 分子形状・長さや液晶性・スイッチング能の関係を調べる

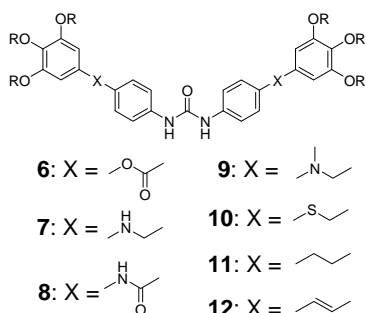
下に示したような化合物 **3**, **4**, **5** (R=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) を合成し, 液晶性を調査した。**1** が矩形相と六方相の柱状相を示したのに対し, **3** と **4** は六方柱状液晶相のみを示した。これに対し, M 字型の化合物 **5** は液晶相を示さなかった。分子のアームの方向が液晶

性に大きな影響を示していることが見いだされた。化合物 **3** と **4** は両者とも三角波電圧をかけることにより、図2で示したような分極が観測された。したがって、V字型のものでは、その分子長が長くなっても強誘電的な性質を示すことが判った。



### (3) 尿素誘導体分子のアーム部分の構造と液晶性・スイッチング性能の関係を調べ必要な構造を特定する

下の図に示すような異なるアーム部の結合期を有する化合物 **6** ~ **12** ( $R=C_{12}H_{25}$ ) を合成して、その液晶性およびスイッチング能について調査した。これらの化合物のうち、**8**、**11**、**12** は液晶性を示さない。化合物 **8** の場合は、水素結合が強過ぎて、結晶状態が安定してしまったものと考えられる。**11** と **12** の場合は、極性を持っていないので、分子間双極子-双極子相互作用が減少して、液晶状態が不安定化したものと考えられる。



液晶性を示した化合物 **6**、**7**、**9**、**10** について、電圧をかけて分極反転を調査したところ、**6** は良好なスイッチングを示し、**7** と **9** はスイッチングを示さなかった。化合物 **10** については、液晶相と等方液体の間付近でスイッチングを示すが、液晶相の低温部ではスイッチングを示さなかった。**7**、**9**、**10** については、本実験の様な三角波電圧印加のタイムスケール（反転電流の周期 0.1 秒以下）で

は、分極反転が観測されなかったが、長時間の電圧印加を用いれば、強誘電性が実現できている可能性があり、今後異なる方法（SHG測定など）で分極の保持などを調べていく必要がある。

### (4) 新規尿素化合物の分極反転性能評価

新規化合物 **2** の液晶性や分極反転性能を調査し、化合物 **1** と比較した。 $R=C_{16}H_{33}$  のとき、**1** の六方柱状液晶相の温度範囲は 139–167°C、**2** の六方柱状液晶相では 84–112°C となり、新規化合物の方が大きく低温化していることが示された。また、三角波電圧印加による分極反転のスイッチングにおいては、**1** が 20Hz 程度までしかスイッチングできないのに対し、**2** では 50Hz 程度までスイッチングできたことから、応答速度が大きく改善されたことが確認された。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 23 件)

- ① 査読有, Hydrogen-bonded ionic liquid crystals: pyridinylmethylimidazolium as a versatile building block: Shigeo Kohmoto, Yukiko Hara, Keiki Kishikawa, *Tetrahedron Letters* (2010), 51(11), 1508-1511.
- ② 査読有, Liquid crystalline molecules with hydrogen-bonding networks in the direction of molecular short axes: Shigeo Kohmoto, Yasunobu Someya, Keiki Kishikawa, *Liquid Crystals* (2010), 37(2), 209-216.
- ③ 査読有, Relation between the Spontaneous Polarization and Alkyl Chain Length in Ferroelectric Switching of Columnar Liquid-Crystalline Ureas: Keiki Kishikawa, Shoichiro Nakahara, Masanori Natsukawa, Keiichi Suzuki, Shigeo Kohmoto, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (2010), 516, 107-113.
- ④ 査読有, Stabilization of  $\gamma$ -lactam and lactone ring-fused norcaradienes by protonation: DFT calculations of norcaradiene and the corresponding cycloheptatriene structures: Shigeo Kohmoto, Tatsuya Motomura, Masahiro Takahashi, Kishikawa Keiki, *Journal of Molecular Structure* (2010), 964(1-3), 47-51.
- ⑤ 査読有, Ferroelectrically switchable columnar liquid crystalline ureas: Keiki Kishikawa, Shoichiro Nakahara, Yohei Nishikawa, Masanori Natsukawa, Shigeo Kohmoto, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (2009), 498, 11-18.
- ⑥ 査読有, Generation of Square-Shaped Cyclic Dimers vs Zigzag Hydrogen-Bonding Networks and Pseudo-conformational Polymorphism of Tethered Benzoic Acids: Shigeo Kohmoto, Yu Kuroda, Keiki Kishikawa, Hyuma Masu, Isao

- Azumaya, *Crystal Growth & Design* (2009), 9(12), 5017- 5020.
- ⑦ 査読有, Hydrogen-Bonded Dimers of 3,5-Bis-(hydroxymethyl)benzoic Acids: Novel Supramolecular Tectons: Shigeo Kohmoto, Yu Kuroda, Yasunobu Someya; Keiki Kishikawa, Hyuma Masu, Kentaro Yamaguchi, Isao Azumaya, *Crystal Growth & Design* (2009), 9(8), 3457-3462.
- ⑧ 総説, 査読無, Control of the molecular structure of liquid crystals by using intermolecular interactions in the direction of the minor axis: Keiki Kishikawa, *TCIMeru* (2009), 143, 2-1.
- ⑨ 総合論文, 査読有, Construction of superstructures in liquid crystalline molecular aggregates using lateral intermolecular interactions: Keiki Kishikawa, Yuki Gosei *Kagaku Kyokaiishi* (2008), 66(4), 368-376.
- ⑩ 査読有, Conformation of S-shaped aromatic imide foldamers and their induced circular dichroism: Shigeo Kohmoto, Hiroshi Takeichi, Keiki Kishikawa, Hyuma Masu, Isao Azumaya, *Tetrahedron Letters* (2008), 49(7), 1223-1227.
- ⑪ 査読有, Double nitro-Mannich reaction utilizing in situ generated Ntrimethylsilylaldimines: novel four-component one-pot synthesis of nitro imines: Seiji Tanaka, Yukinari Oguma, Yusuke Tanaka, Hidenori Echizen, Hyuma Masu, Kentaro Yamaguchi, Keiki Kishikawa, Shigeo Kohmoto, Makoto Yamamoto, *Tetrahedron* (2008), 64(7), 1388-1396.
- ⑫ 査読有, Fixation of Multilayered Structures of Liquid-Crystalline 2:1 Complexes of Benzoic Acid Derivatives and Dipyridyl Compounds and the Effect of Nanopillars on Removal of the Dipyridyl Molecules from the Polymers: Keiki Kishikawa, Akina Hirai, Shigeo Kohmoto, *Chemistry of Materials* (2008), 20(5), 1931-1935.
- ⑬ 査読有, Supramolecular polymerization and poly- morphs of oligo(p-phenylene vinylene)-functionalized bis- and monoureas: Shiki Yagai, Shun Kubota, Tomoyuki Iwashima, Keiki Kishikawa, Takashi Nakanishi, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, *Chemistry--A European Journal* (2008), 14(17), 5246-5257.
- ⑭ 査読有, Tailoring liquid-crystalline supramolecular structures by ionic interactions: Takao Noguchi, Keiki Kishikawa, Shigeo Kohmoto, *Chemistry Letters* (2008), 37(1), 12-13.
- ⑮ 査読有, Tailoring of ionic supramolecular assemblies based on ammonium carboxylates toward liquid-crystalline micellar cubic mesophases: Takao Noguchi,.; Keiki Kishikawa, Shigeo Kohmoto, *Liquid Crystals* (2008), 35(8), 1043-1050.
- ⑯ 査読有, Volume effect of alkyl chains on organization of ionic self-assemblies toward hexagonal columnar mesophases: Takao Noguchi, Keiki Kishikawa, Shigeo Kohmoto, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (2008), 81(6), 778-783.
- ⑰ 査読有, Transformation of  $\beta$ -nitro alcohols to the corresponding nitro imines with lithium hexamethyldisilazide (LHMDS) via sequential retro nitro-aldol-nitro-Mannich reaction: Seiji Tanaka, Kazuhiro Kochi, Hiroyuki Ito, Jun Mukawa, Keiki Kishikawa, Makoto Yamamoto, Shigeo Kohmoto, *Synthetic Communications* (2009), 39(5), 868-874.
- ⑱ 査読有, Columnar superstructures of non-disc-shaped molecules generated by arene-perfluoroarene face-to-face interactions: Keiki Kishikawa, Katsuyuki Oda, Sumihiro Aikyo, Shigeo Kohmoto, *Angewandte Chemie, International Edition* (2007), 46(5), 764-768, S764/1-S764/3.
- ⑲ 査読有, Diversification of Self-Organized Architectures in Supramolecular Dye Assemblies: Shiki Yagai, Tetsuro Kinoshita, Masatsugu Higashi, Keiki Kishikawa, Takashi Nakanishi, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, *Journal of the American Chemical Society* (2007), 129(43), 13277-13287.
- ⑳ 査読有, Electro-optic Kerr effect in the isotropic phase above the columnar phase of a urea derivative: Yoshinori Okada, Fumito Araoka, Yoichi Takanishi, Ken Ishikawa, Shoichiro Nakahara, Keiki Kishikawa, Hyunhee Choi, Jeong Weon Wu, Hideo Takezoe, *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* (2007), 75(5-1), 050701/1-050701/4.
- ㉑ 査読有, Micro-segregated layer structures generated by liquid crystalline dimers possessing an oligo(ethylene glycol) spacer and two terminal alkyl chains: Masaki Katoh, Shigeo Kohmoto, Keiki Kishikawa, *Materials Letters* (2007), 61(14-15), 2915-2918.
- ㉒ 査読有, Polymorphism-dependent fluorescence of 9,10-bis(pentafluorobenzoyloxy)-anthracene: Shigeo Kohmoto, Ryota Tsuyuki, Hyuma Masu, Isao Azumaya, Keiki Kishikawa, *Tetrahedron Letters* (2007), 49(1), 39-43.
- ㉓ 査読有, Room-Temperature Discotic Nematic Liquid Crystals over a Wide Temperature Range: Alkali-Metal-Ion-Induced Phase Transition from Discotic Nematic to Columnar Phases: Shigeo Kohmoto, Emiko Mori, Keiki Kishikawa, *Journal of the American Chemical*

Society (2007), 129(44), 13364-13365.

- ② 査読有, Three relaxation processes from an electric-field-induced polar structure in a columnar liquid crystalline urea derivative: Yoshinori Okada, Shohei Matsumoto, Fumito Araoka, Masanao Goto, Yoichi Takanishi, Ken Ishikawa, Shoichiro Nakahara, Keiki Kishikawa, Hideo Takezoe, Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics (2007), 76(4-1), 041701/1-041701/6.
- ③ 査読有, Why achiral rod-like compound with ester group amplifies chiral power in chiral mesophase: Susumu Kawauchi, Suk-Won Choi, Kaoru Fukuda, Keiki Kishikawa, Junji Watanabe, Hideo Takezoe, Chemistry Letters (2007), 36(6), 750-751.

〔学会発表〕 (計 46 件)

国際会議講演 (11 件)

- ① 招待: Ferroelectric Switchable Columnar Liquid Crystalline Ureas, Keiki Kishikawa, 2009 Liquid Crystal Application Workshop: National Chiao Tung University, Taiwan (December 17, 2009).
- ② 招待: Self-organization of liquid crystalline molecules by introduction of lateral intermolecular interactions, Keiki Kishiakwa, 2009 Annual Meeting of ROC Taiwan Liquid Crystal Society (Hsinchu), Abstract KA-01, (December 18, 2009).
- ③ Superstructures of Liquid Crystalline Ureas and Their Ferroelectric Behaviors: Keiki Kishikawa, Masanori Natsukawa, Keiichi Suzuki, Shigeo Kohmoto, The International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia 2008, Nagoya, Japan, Symposium of Liquid Crystals and Ordered Soft Materials, program book, DO-2, p47 (December 12, 2008).
- ④ 招待: Superstructures of liquid crystalline ureas and their ferroelectric switching behaviors, Keiki Kishikawa, Masanori Natsukawa, Shoichiro Nakahara, Yoshinori Okada, Yoichi Takanishi, Ken Ishikawa, Hideo Takezoe, Shigeo Kohmoto, 3rd International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, Hangzhou, China, abstract book, PA24, p58 (October 20, 2008).
- ⑤ 招待: Superstructures and ferroelectric behaviors of liquid crystalline ureas possessing two long cores, Keiki Kishikawa, Masanori Natsukawa, Keiichi Suzuki, Shigeo Kohmoto, The 4th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals (JILC'08), Nara, Japan, , abstract book, p17 (July 9, 2008).
- ⑥ 招待: Keiki Kishikawa, Ferroelectrically switchable columnar liquid-crystalline ureas,

2007 the 11th International Symposium On Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2007) (Daegu, Korea) Abstract Book, p58 (June 22, 2007).

- ⑦ Ferroelectrically Switchable Columnar Liquid-Crystalline Ureas: Keiki Kishikawa, Masanori Natsukawa, Shigeo Kohmoto, International Liquid Crystal Conference 2008 (Jedu, Korea), Poster 3-MA110 (June 16, 2008).
- ⑧ Keiki Kishikawa, Shoichiro Nakahara, Shigeo Kohmoto, Yoshinori Okada, Yoichi Takanishi, Ken Ishikawa, Hideo Takezoe, Ferroelectrically switchable columnar liquid-crystalline ureas, The 11th international conference on ferroelectric liquid crystals (Sapporo, Japan), Abstract Book O-30 (September 7, 2007).

国内講演 (35 件)

- ① 招待: 岸川圭希, 「分子短軸方向の分子間水素結合を利用した直線的分子集合体の構築と性質」, 第11回日本化学会液晶化学研究会シンポジウム (大分県別府市ビーコンプラザ), 講演要旨集 p 1-7 (2007年5月18日)
- ② 様々なリンカーの導入による強誘電性柱状液晶の実現: 岸川圭希, 森保 慎吾, 幸本 重男, 日本液晶学会討論会 (東京農工大学小金井キャンパス), 講演予稿集 PB37 (2009年9月13日)
- ③ 電圧印加による柱状分子集合体の超構造制御: 岸川圭希, 五郡 維甫, 幸本 重男, 日本液晶学会討論会 (東京農工大学小金井キャンパス), 講演予稿集 PB42 (2009年9月13日)
- ④ 強誘電的挙動を示す柱状液晶相の合成と特性: 岸川圭希, 鈴木 敬一, 幸本 重男, 日本液晶学会討論会 (キャンパスプラザ京都), 講演予稿集 PB03 (2008年9月17日)
- ⑤ 岸川圭希, 夏川 昌典, 田中 誠次, 幸本 重男, 液晶性ウレアの分子構造とスイッチング挙動, 2007年日本液晶学会討論会 (東京工業大学), 講演予稿集 PA53 (2007年9月12日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸川 圭希 (KISHIKAWA KEIKI)  
千葉大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 40241939

(2) 連携研究者

幸本 重男 (KOHMOTO SHIGEO)  
千葉大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 90195686