液晶性の発現 —分子自己組織化による超分子液晶の構築—

液晶は、多様な秩序構造を自己組織的に形成する特徴を有しており、それを巧みに使うことによりさまざまな新しい動的機能が期待できる。目的とする機能を発揮する液晶を構築するためには、多様な分子を超分子化などにより集合させ、それらが形成するナノ構造の配向を制御することが必要になる。これらの新しいアプローチについて述べる。

加 藤 隆 史

1. はじめに

液晶は、ソフトマテリアルの中核的物質として重要な素材となっている^{1)~4)}。液晶の特徴は、分子が動的な秩序をもった状態であり、これにより刺激にตอบสนองして機能を発揮できることである。液晶の電場にตอบสนองする性質を利用したディスプレイへの応用はわれわれにとってきわめて身近である^{1),2)}。さらに近年、液晶の分野が拡大して、超分子化学・ナノテクノロジー・高分子化学などとの境界に新しい液晶の領域が生まれている^{3),4)}。それとともに、液晶の設計は多様化して、液晶分子設計の基本となっている棒状・円盤状の剛直部分と柔軟鎖の組合せという教科書にある模式図にはおさまらなくなった^{3)~8)}。高分子液晶においても、従来の主鎖型・側鎖型を超えたポリマーが多くつくられてきている。そして、従来の概念を超えた多様な分子に働く分子間相互作用^{3)~9)}により形成する新しい分子集合体が、さまざまな機能化に対応する材料に発展している。本稿では、液晶の分子設計・集合構造制御、自己組織化による超分子構造の形成、それらを利用する機能発現の新しい流れについて解説する。

2. 液晶の秩序構造とナノ相分離

液晶の代表的な秩序構造を図1に模式図として示す。図1(a), (b)のネマチック液晶は、棒状分子あるいは円盤状分

子が一方を向いているだけの秩序を有している^{1),2)}。秩序としては低い、分子の高い運動性と外場（電場）応答性が、ディスプレイ材料として使われ世の中を変えてきた。また、図1(b)の構造は、高分子化により光学フィルムとして、実用化されている¹⁰⁾。図1(c)~(f)は、ひとつの分子中の互いに混ざり合わない複数の部分がナノ相分離して秩序を作り、熱力学的に安定なひとつの相を形成する液晶構造である^{1)~4), 11), 12)}。それぞれ、スメクチック相、カラムナー相、ミセルキュービック相^{13), 14)}、双連続キュービック相¹⁵⁾と呼ばれ、構造の形成は、分子の形や分子間相互作用で決まる。また、これらの分子集合秩序構造のスケールを大きくしたものがブロックポリマーの相分離ともいえる。これらの構造は、液晶の新しい機能、すなわち、イオン・電子・物質輸送、触媒、刺激・環境応答機能、生体機能などの発現にきわめて重要である^{3), 4)}。

液晶性の現れ方は、大きくサーモトロピック液晶（熱で液晶となる）とリオトロピック液晶（溶媒で液晶になる）に分類されるが、いずれも、図1に示す液晶秩序構造をとることができる。すなわち、サーモトロピック液晶は芳香

図1 液晶の秩序構造

(a) ネマチック相, (b) ディスコチックネマチック相, (c) スメクチック相, (d) カラムナー相, (e) ミセルキュービック相, (f) 双連続キュービック相。

KATO, Takashi 東京大学大学院工学系研究科 (113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)・教授, 工学博士。1988年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。専門は機能性高分子, 有機材料, 自己組織化材料, 液晶材料。

Liquid-Crystalline Materials: Development of Supramolecular Liquid Crystals through Molecular Self-Organization

族分子で代表され、リオトロピック液晶は石けん分子のような両親媒性分子で代表されており、相当な違いがあるように見えるが分子組織化の観点から見ると、案外差はない。たとえば、末端にヒドロキシ基を有する棒状芳香族液晶分子とイオン液体を混合すると、部分的な相溶によりナノ相分離して安定なスメクチック A 相が形成する¹⁶⁾。この液晶は、イオン液体を機能性分子と見ると 2 成分からなるサーモトロピック液晶、またイオン液体を溶媒と見るとリオトロピック液晶とすることができる^{16), 17)}。

従来、リオトロピック液晶のほうが、より複雑な秩序構造をとると考えられてきた。しかし、サーモトロピック液晶も非相溶の部分をブロック化して分子をつくることにより、それがナノ相分離して、きわめて複雑な構造をつくることが認識され、新しい液晶がつくられるようになった。たとえば、エチレンオキシド (EO) 鎖は、その極性の高さのために、他のアルキル鎖や芳香族部位の脂溶性部分と相分離して多彩なサーモトロピック液晶構造を誘起する^{18)~25)}。EO 鎖は運動性が高く、溶媒のような効果を示すためである。Tschierske らは、芳香族棒状液晶の側鎖にオリゴ EO 鎖を導入した一群の分子を合成して、多彩な液晶構造を形成させている^{18), 19)}。カラムが五角形状に配列するペンタゴナル液晶構造などが見いだされた。Lee らは芳香族剛直部と EO 鎖からなる環状分子やくさび形分子が、多様な分子集合形態を示すことを報告している^{23), 24)}。

3. 液晶の自己組織化と機能化

液晶の秩序構造には、従来の液晶の応用を越えた多様な機能が期待できる。本章では、液晶の機能発現を、分子設計と集合構造制御の観点から説明していきたい。スメクチック液晶相 (図 1(c)) は二次元の物質輸送に向いている。加藤・大野らは、メソゲン (液晶の基本となる剛直分子構造) と EO 鎖の組合せによりナノ相分離構造を発現させて異方的イオン伝導材料を構築している^{20)~22)}。最近では、たとえば、分子末端にテトラ EO 基を導入した液晶 1 を均一に垂直に並べて、その配向の重合固定化により、二次元イオン伝導高分子 (2) フィルムを作製した (図 2)²²⁾。ここではナノ相分離構造により、メソゲンの運動が束縛された固体状の層と、末端のテトラ EO 鎖の液体状の層が交互に形成しているため、からみ合いがなく高い運動性を保っている EO 鎖が高イオン伝導性を実現している。

カラムナー液晶相 (図 1(d)) は、一次元の電子・イオン・物質などの輸送機能が期待できる構造をしている³⁾。この液晶相を示す化合物としては、サーモトロピック液晶の場合、トリフェニレン²⁶⁾やヘキサベンゾコロネン²⁷⁾の誘導体が代表的なものである。これら π 共役分子は、一次元導電性材料として研究が進んでいる。

分子が円盤状でなくても集合してカラムナー液晶相を形

図2 高効率異方的イオン伝導性高分子フィルム (a) 層状ナノ相分離によるサーモトロピックスメクチック液晶相の形成と、(b)(c) その固定化。

図3 一次元イオン伝導性フィルム 扇形イオン性液晶分子 3 のカラムナー液晶相の形成と一次元イオン伝導のための配向構造制御・光重合による固定化。

成することが可能である^{3), 4), 11)~14), 28)~31)}。これをさまざまな一次元機能化に展開することができる。たとえば、イオン液体として機能するイミダゾリウム塩に、「扇状」の非イオン部分を化学修飾で導入して重合性ブロック構造分子 3 をつくる (図 3)。3 はイオン部分と非イオン部分がナノ相分離により秩序化して、30℃から 50℃程度までヘキサゴナルカラムナー液晶相を形成する³¹⁾。この液晶を、ガラス基板上に単純に展開した場合は、分子の並ぶ方向がばらばらな、小さな液晶領域からなるドメイン構造になる。3 からなるカラムナー液晶に、機械的せん断を与えると、力の向きに、すなわち基板表面と平行に全体のカラムの軸が均一配列する^{29)~31)}。また、基板表面をアミノ基で化学修飾すると、アミノ基とイミダゾリウム基の相互作用のためカラムの軸が垂直に配列する^{30), 31)}。このような均一な配向が比較的容易なのが液晶の大きな特長である。水平・垂直それぞれにイオンのチャンネルを配列させ、光重合することに

図4 選択的分子透過膜
両親媒性扇形分子4によるリोटロピックカラムナ
ー液晶相の形成と光重合によるナノチャンネル固定化

より、異方的イオン伝導性フィルム薄膜がつくられた(図3)。カラムの軸に沿った伝導度の値がカラムを横切る伝導度の値より高い異方的なイオン伝導材料となった。

Ginらは、カラムナ構造を、色素などの分子透過のチャンネルとして活用する可能性に着目し、サイズを選択して透過するナノ多孔性高分子膜をつくることに成功している(図4)³²⁾。分子4は、少量の水の存在下で、リोटロピックカラムナー液晶相を示す。この液晶構造を架橋により高分子フィルム化すると、カラムナー液晶の中心部分がナノレベルの孔を形成する。この高分子の水溶性色素のサイズの認識能は、市販の多孔質膜より高くなった。これは、液晶の自己組織化によりサイズのそろったナノの孔が形成されたためと考えられる。この場合、カラムの向きはランダムである。もしマクロな配向が達成されていれば、より高速・高選択的に透過可能な膜になると考えられている。同様な液晶分子設計により触媒機能性材料への展開も試みられている^{33), 34)}。

4. 超分子液晶の展開

水素結合などの相互作用を使って、さまざまな形の分子パーツから明確な複合超分子構造を組み立てていく試みについても^{3), 4), 8), 35)}、最近の例を述べておく。たとえば、トリアジン誘導体とキラルな3-メチルアジピン酸の超分子液晶ポリマーが報告されている³⁶⁾。トリアジン誘導体5は、図5のように二量化してディスク構造を形成してそれがカラム状に積み重なるが、さらに3-メチルアジピン酸を加えると、それが上下の円盤状分子をクリップのように止めてキラルカラムナー液晶構造が形成する。また、扇状の分子構造を有するキラルな部位を有する葉酸誘導体からなる超分子液晶がある^{7), 13), 37)}。この誘導体は、4分子でひとつの円盤状分子を水素結合により形成してカラムナーあるい

図5 半円盤形分子5の水素結合性二量体とジカルボン酸の超分子ポリマーの形成

図6 電場応答性カラムナー液晶相
(a) ウレア基を有するプロペラ形分子6, (b) 水素結合による一次元分子集合, (c) 電場の印加による分極液晶の形成(左から右)。

はキュービック液晶相を示す。この系にナトリウム塩を導入すると、キラルなカラムナーあるいはキュービック液晶構造が発現する。これは、イオンと葉酸超分子の相互作用によりキラルな高次構造が発現・安定化されるためである。刺激にตอบสนองして、より高次の構造を形成する機能を有している液晶といえる。

アミド基間などに形成する一次元的な水素結合を使い、分子を直線状に並べて、より多様な形の分子を液晶化できる^{3), 8)}。最近、電場にตอบสนองするウレア基を有するプロペラ形の分子からなるカラムナー液晶がつくられた³⁸⁾。分子6(図6(a))は、図6(b)に示すように水素結合の形成によりカラムナー液晶相を110℃から178℃まで示す。このとき、単一のカラム内では、分子の極性が一方向を向いてい

るが、隣り合ったカラムの分極の方向は反対である (図 6(c) 左)。これに電場をかけると、どのカラムの極性も一方向に並べることができる (図 6(c) 右)。さらに、電場の向きを反転させると、分極の反転が観察されている。これは水素結合をしているウレア基が 180 度向きを変えるためと考えられている。液晶中での水素結合相互作用の形成・解離の動的特性を活用した例である。

5. おわりに

液晶分子の形成する自己組織化による秩序構造は美しく多彩である。また分子が自発的に並んでくれるので機能材料製造の立場からも実用的でもある。液晶分子の自己組織化プロセスを巧みに使って、新しい高機能性材料が今後次々と生まれていくだろう^{3), 39)}。

文 献

- 1) 液晶便覧編集委員会編:「液晶便覧」, 丸善, 2000
- 2) D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Eds.: "Handbook of Liquid Crystals", Wiley-VCH, 1998
- 3) T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 38 (2006)
- 4) T. Kato: *Science*, **295**, 2414 (2002)
- 5) A. Ciferri, Ed.: "Supramolecular Polymers, 2nd Edition," Taylor & Francis, 2005
- 6) 加藤隆史: 高分子, **52**, 276 (2003)
- 7) 加藤隆史: 化学と工業, **58**, 561 (2005)
- 8) T. Kato: *Struct. Bonding*, **96**, 95 (2000)
- 9) 氏家誠司: 液晶, **3**, 85 (1999)
- 10) K. Kawata: *Chem. Rec.*, **2**, 59 (2002)
- 11) C. Tschierske: *J. Mater. Chem.*, **11**, 2647 (2001)
- 12) C. Tschierske: *J. Mater. Chem.*, **8**, 1485 (1998)
- 13) T. Kato, T. Matsuoka, M. Nishii, Y. Kamikawa, K. Kanie, T. Nishimura, E. Yashima, S. Ujiie: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1969 (2004)
- 14) V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10273 (2000)
- 15) 沓水祥一: 液晶, **9**, 158 (2005)
- 16) M. Yoshio, T. Mukai, K. Kanie, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato: *Adv. Mater.*, **14**, 351 (2002)
- 17) M. Yoshio, T. Mukai, K. Kanie, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato: *Chem. Lett.*, **320** (2002)
- 18) B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16578 (2005)
- 19) B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske: *Science*, **307**, 96 (2005)
- 20) T. Ohtake, M. Ogasawara, K. Ito-Akita, N. Nishina, S. Ujiie, H. Ohno, T. Kato: *Chem. Mater.*, **12**, 782 (2000)
- 21) K. Kishimoto, M. Yoshio, T. Mukai, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3196 (2003)
- 22) K. Kishimoto, T. Suzawa, T. Yokota, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15618 (2005)
- 23) W.-Y. Yang, J.-H. Ahn, Y.-S. Yoo, N.-K. Oh, M. Lee: *Nat. Mater.*, **4**, 399 (2005)
- 24) J.-K. Kim, M.-K. Hong, J.-H. Ahn, M. Lee: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 328 (2005)
- 25) Y. Tian, K. Watanabe, X. Kong, J. Abe, T. Iyoda: *Macromolecules*, **35**, 3739 (2002)
- 26) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar: *J. Mater. Chem.*, **9**, 2081 (1999)
- 27) C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Mullen: *J. Mater. Chem.*, **14**, 494 (2004)
- 28) M. Nishii, T. Matsuoka, Y. Kamikawa, T. Kato: *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 875 (2005)
- 29) M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 994 (2004)
- 30) M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato: *ACS Symposium Series*, submitted
- 31) M. Yoshio, T. Kagata, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5570 (2006)
- 32) M. Zhou, T. J. Kidd, R. D. Noble, D. L. Gin: *Adv. Mater.*, **17**, 1850 (2005)
- 33) W. Zhou, W. Gu, Y. Xu, C. S. Pecinovsky, D. L. Gin: *Langmuir*, **19**, 6346 (2003)
- 34) C. S. Pecinovsky, G. D. Nicodemus, D. L. Gin: *Chem. Mater.*, **17**, 4889 (2005)
- 35) T. Kato, J. M. J. Frechet: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8533 (1989)
- 36) J. Barbera, L. Puig, P. Romero, J. L. Serrano, T. Sierra: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 458 (2005)
- 37) Y. Kamikawa, M. Nishii, T. Kato: *Chem. Eur. J.*, **10**, 5875 (2004)
- 38) K. Kishikawa, S. Nakahara, Y. Nishikawa, S. Kohmoto, M. Yamamoto: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2565 (2005)
- 39) 加藤隆史: 現代化学, 2004 年 7 月号, p. 27