重合性基を有するディスコティック 液晶化合物，トリフェニレン 誘導体の開発

西川 秀幸*
根来 雅之
河田 憲
岡崎 正樹

Studies of Discotic Liquid Crystalline with Polymerizable Groups, Triphenylene Derivatives

Hideyuki Nishikawa,* Masayuki Negoro, Ken Kawata, and Masaki Okazaki

A novel optically anisotropic film which consists of discotic liquid crystalline molecules (2,3,6,7,10,11-triphenylenehexayl hexakis[4-(4-acryloyloxybutyloxy)benzoate] (THABB)) aligned and fixed in hybrid mode was invented. The discotic liquid crystalline molecules are polymerizable discotic nematic liquid crystalline triphenylene derivatives. The film is exceedingly useful for improvement in viewing angle of TN LCD.

In our study, N_D (discotic nematic) phase was the most suitable liquid crystalline phase for preparation of the optically anisotropic film. N_D phase was frequently shown by 2,3,6,7,10,11-triphenylenehexayl hexakis(4-alkoxybenzoate) derivatives. Some modification of the alkoxy group brought about disappearance of N_D phase. Introduction of an acryloyl group to the alkoxy group at the terminal position, however, did not caused disappearance of the N_D phase.

Synthesis of THABB on a large scale included problems of purity in a few steps. Introduction of new synthetic methods and refining the reaction condition in the small scale case, however, has resulted in highly pure THABB producing process.

Key words: discotic liquid crystal, triphenylene derivatives, N_D phase, discotic nematic, hybrid alignment, polymerizable group, fixation of alignment, optical compensation

はじめに

現在、最も普及している液晶ディスプレイの液晶モードは TN モード(パソコン用やテレビ用として広く利用されている)であるが、従来このモードは、正面から見た表示は美しくても、斜め方向から見た表示は、コントラストの低下、色合いの変化、階調の反転が起こることが弱点とされてきた。

富士写真フイルム株式会社で開発した「WV フィルム」¹⁾ (TN モード用の視野角拡大フイルム)は、この弱点をなくすることができる上に、液晶ディスプレイの製造過程を何ら変えることなくこのフイルムを装着することが可能であるため、今では広く使用されている。

この WV フィルムに用いられている技術の最大の特徴は、図 1 に示す重合性のディスコティック液晶化合物を用いている点、そしてその配向を固定している点である。

ディスコティック液晶は、1977 年に発見²⁾ されて以

2,3,6,7,10,11-triphenylenehexayl hexakis[4-(4-acryloyloxybutyloxy)benzoate]

THABB

Fig. 1 Structure of the THABB.

来、学術的には興味を持たれていたものの、光学材料としての実用的関心は必ずしも大きくはなかった。液晶の大きな特徴の1つとして、外場の刺激で配向がスイッチする点が挙げられるが、ディスコティック液晶は粘度が高いこともあり、配向をすばやくスイッチさせることを得意としなかった点も関心がもたれなかった理由の1つであろう。我々は、このディスコティック液晶をスイッチさせることには用いず、逆に配向を固定した利用を考えたため、ディスコティック液晶の持つ特徴である負の複屈折性を有効に利用することが可能になった。一方、配向の固定を行うため、化合物中に重合性基を導入したことにより、ディスコティック液晶化合物の合成(製造)は非常に困難なものになった。

2001 年度有機合成化学協会賞(技術的なもの)受賞

* 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所

* Fuji Photo Film Co., Ltd., Ashigara Research Laboratories

1. WV フィルムの性能

ディスコティック液晶化合物を配向させたフィルムを TN モードの液晶ディスプレイに装着すると、斜め方向からの表示品位は格段に向上する。図 2 の液晶ディスプレイの左側には WV フィルムが装着されており、右側には装着されていない。左右で、その見え方には大きな差がある。正面から見たときの絵は双方で変わりがないが、下方向や右斜め上や左斜め上では、その差が顕著になる。下方向では装着していない右側のコントラストの極端な低下、右斜め上や左斜め上では、髪の毛の黒色の白色への反転がみられる。一方、装着している左側の絵は、どのような角度から見ても正面の絵とほとんど変わらないことが見てとれ、その効果が非常に大きいことがわかる。

2. 光学補償の原理

TN モードの液晶ディスプレイには上下に偏光板が用いられているため、下から入った光は、下の偏光板でまず、一方方向の振動面をもつ光(偏光)になる。液晶の黒表示(図 3 右)では、その光が、液晶内で変化を受けずに透過するため、上の偏光板で光がすべて吸収され、光が通らない状態にしている。しかし、これは真正面のみの話で、斜めからだと光が漏れてくる。

上下に偏光板を備えた状態で、光が透過する条件は、偏光板の間に光学異方性を有するものが存在する場合である。ここ述べている光学異方性とは、光学的な性質が

方向によって異なること、すなわち、偏光が分子を透過する角度によって、屈折率が異なる現象(複屈折性)を指す。TN モードの液晶成分には、分子形状が棒状の液晶が用いられているが、この棒状液晶は、分子長軸方向に大きな遷移モーメントを有することに起因する光学異方性(正の複屈折性)があるため、結果として光漏れを起こしてしまう。しかし、これを抑える方法もある。その方法は、光が透過する過程で光学異方性をなくす(言い換えれば、屈折率の違いをなくす)ような、カラクリを組み込むことである。当然、光学異方性がなくなれば、光漏れはなくなるため、どのような角度から見ても一様にみえる。

この補償原理は、凸レンズと凹レンズの組み合わせにたとえることができる。凸レンズだけでは、光は屈折を起こしてしまうが、凹レンズと組み合わせると、光の屈折は補償され、あたかもそこに何もないかのように振舞う。

ここで、凸レンズが棒状液晶にあたるのであれば、凹レンズにあたる化合物は、円盤状でかつその円盤面に大きな遷移モーメントを有する化合物(負の複屈折性をもつもの)になる。つまり、棒状液晶にそのような円盤状化合物を重ね合わせると、あたかもそこには何もないように振舞い、結果光漏れはなくなる(図 4)。

さらに詳しく説明すると、TN モードのセル中では棒状液晶は、図 5 中段に示すような配向をしている。このように配向した棒状液晶の光学異方性をなくすためには、上下に円盤状化合物を配置すればよい。その時、円

Fig. 2 Effect of the WV film for viewing angle.

Fig. 3 A functional principle of TN displays.

Fig. 4 Illustration of a principle of optical compensation.

盤状化合物は、図5の上下に示したように分子の傾きが膜厚方向で異なっている配向(ハイブリッド配向)をさせる必要がある。

3. 光学補償膜用ディスコティック液晶化合物の開発

このように、円盤状化合物を配向させることによって、視野角の角度依存性をなくすることが可能であるこ

Fig. 5 Structure of the LCD with WV films.

とはわかったが、いかに上記のハイブリッド配向を実現させるかが問題である。単純に円盤面が膜面に対して水平でよいのなら、延伸等を用いることで、分子を配向させることも不可能ではないが、ハイブリッド配向をとらせることは、延伸のような方法では非常に困難であることが予想されるため、我々は液晶の利用を選択した。つまり、ディスコティック液晶化合物(円盤状液晶化合物)である。

3.1 ディスコティック液晶

液晶の発見は、1888年といわれており、その時の化合物は、棒状の形状を持つコレステロール誘導体であった。それ以来、棒状の形状を有する液晶に関しては、多くの研究が行われ、その性質を上手く利用した液晶ディスプレイといった応用も誕生した。

一方、円盤状の形状で液晶性を示す化合物は、棒状の液晶が発見されてから約90年後の、1977年 Chandrasekhar らによって発見された²⁾。

この円盤状の液晶は、大別すると図6に示すように2種類の液晶相に分類することができる。

- ①円盤状化合物がずれて積み重なった N_D 相(ディスコティックネマティック相)。 N_D 相は円盤の方向はほぼそろっているが、重心位置はそろっていないため、より液体に近い相である。
- ②円盤状化合物がカラム状に積み重なった Col 相(カラムナール相)。 Col 相は円盤の方向と重心がそろっているため、より結晶に近い相である。 Col 相はさらに細かく分類することが可能。

1977年 Chandrasekhar らによって発見された化合物は、②の Col 相を発現する化合物であった。①の N_D 相を発現する化合物の発見は、さらに1981年 Destradre の報告³⁾ まで待たなくてはならない。

Fig. 6 Phases of discotic liquid crystals.

3.2 ディスコティック液晶の配向

液晶は、液晶ディスプレイでも用いられているように広い面積で分子を配向させることが可能である。しかし、我々が目指した配向は、液晶ディスプレイに用いられている配向技術とは2つの点で大きく異なる。1つは、先ほどから述べている、液晶の種類(棒状と円盤状)の違いである。そして、もう1つの違いは、液晶ディスプレイでは、液晶を配向させるために、上下に配向規制することのできる膜(配向膜)を用いているのに対し、我々は、片側のみに配向膜を用い、もう一方の面は空気界面で行おうとした点である(図7)。

Fig. 7 Comparison of alignment techniques between WV film and LCD.

我々は、ディスコティック液晶化合物が配向した膜を大面積で製造することを目指したため、上下を配向膜で挟んだ状態よりも、片側のみ配向膜がある状態を選択した。

しかし、これまで液晶といえば、棒状液晶を指し、また、配向といえば上下を配向膜で挟んだ状態での配向を

指した。そのようなこともあり、この研究をはじめた当初は、ディスコティック液晶が片側空気界面で本当に配向するか非常に不安であった。

3.2.1 片側空気界面におけるディスコティック液晶の配向性

まず初めに興味があるのが、片面のみに配向膜を用いた状態でディスコティック液晶を配向させることが可能かという点である。N_D相を発現する化合物を用いて配向の検討を行ったところ、驚いたことにきれいに配向することがわかった。

ただし、均一に配向するまでには時間を要し、配向初期には、欠陥が多く観察された。また、初期に発生する配向欠陥が条件によっては消失しにくいことがわかった(図8)。

Fig. 8 Alignment of discotic liquid crystals.

3.2.2 ハイブリッド配向性

ディスコティック液晶を用いて配向させることが可能であることはわかった。次に、光学補償をよりよくするためにはディスコティック液晶化合物をハイブリッド配向させなくてはならない。この配向制御技術は、非常に困難と思えたが、我々は幸運であった。大面積の配向を行うために片側空気界面にしたことが、結果として、ハイブリッド配向を容易にした。界面の傾斜角度を変えるためには、界面の性質を大きく変えなくてはならない。その点で、配向膜と空気では、その性質が大きく異なるために、自然と傾斜角度に大きな変化をつけることが可能であり、結果、自発的に図8に示したようなハイブリッド配向をとった。しかし、一方は空気界面ゆえに、この傾斜角度も少しの条件の変化により変わりやすいことがわかった。

3.2.3 液晶相の違いによる配向性の違い

ディスコティック液晶ならば、どのような液晶相でも配向するのであろうか。先に述べたようにN_D相は配向

することがわかったが、ディスコティック液晶には、もう1種類、Col相がある。配向膜上に、Col相とN_D相を発現する化合物を塗布しその配向性を観察したところ、N_D相は配向するが、Col相は全く配向しなかった(図9)。

Col相はより結晶に近い相であるため、粘性が高く、粒界が生じやすいことが、配向しない原因であると考え

Fig. 9 Difference of orientation between N_D phase and Col phase.

られる。一方N_D相は、粘性がCol相よりは低く、粒界が生じないことが、広い面積で均一に配向できる要因であろうと考えることができる。

3.3 N_D相発現化合物の探索

3.3.1 中心部の構造と液晶性

均一な配向を達成するためにはN_D相が必須であることがわかった。しかし、このN_D相は、化合物の探索の過程でわかったことであるが、非常に発現しにくい液晶相であった。それゆえに、我々の求める条件を満足する分子構造は最終的に非常に限られたものになってしまった。

図10には、世の中で知られているディスコティック液晶性を示す分子の代表的な中心部の構造を示しているが、この中でN_D相を示すのは、たった5種のみであり^{4a-e)}、残りは、すべてCol相のみしか発現しない^{5a-m)}。このようにN_D相は非常に発現しにくい液晶相である。この5種の中で、光学材料として、および大量製造の適性がある中心部は、Aのトリフェニレン環だけである。BとCは着色があるために、光学補償用の光学材料としては使用できず、また、DとEは合成が非

N_D相を発現

Col相のみ発現

Fig. 10 Structures of discotic cores.

常に困難であるため、製造適性の点で使用は難しい。

3.3.2 トリフェニレン環側鎖部の構造と液晶性

中心部がトリフェニレン環であったとしても、それに置換する側鎖部は、どのような置換基でも良いわけではない。置換基としては、報告があるものと、我々の合成した化合物の代表的なものを図 11 に示した^{6a-e)}。この中で N_D 相を示すものは 4 位にアルコキシ基をもった安息香酸エステルもしくは桂皮酸エステルのみであった。ベンゼン環を含まないアルキル基やシクロヘキシルの誘導体、トリフェニレン側の連結基が異なるもの、そして、安息香酸エステルの 4 位側の連結基が異なるもの、さらに、ベンゼン環にメトキシ基とかクロロ基のような置換基がついただけでも、 N_D 相は消失してしまうことがわかった。このような少しの差異で N_D 相が消失してしまう理由としては、分子間の相互作用の違いが関係していると考えている。すなわち、トリフェニレン誘導体は 6 置換体であるがゆえに、1 個の置換基が与える分子間の相互作用に差が少なかったとしても、6 個では差が非常に大きくなってしまい、その結果、液晶性が変わるのであろうと理解している。

N_D 相を示すこの 2 種の化合物の中で、使用可能な化合物は、合成の容易さや光に対する安定性の点から、単純な安息香酸誘導体に限られてしまう。

3.4 配向固定化

これまで述べてきたように、 N_D 相を発現する化合物ならば、均一に配向させることが可能である。しかし、配向させたとしてもその配向が乱れた状態に転移してしまったのでは、光学補償膜としては成り立たない。ディ

スコティック液晶化合物のほとんどは、室温では結晶であるため、加熱によって液晶相に転移させ、その液晶状態で配向を行う。しかし、その後は必ず室温に戻さなくては行けない。このような場合、図 12 に示すように高温では均一配向していたとしても、室温に戻したときに結晶状態や結晶に近い液晶相に転移し、結果、均一な配向に乱れが生じる。もし仮に、室温で N_D 相を示すような液晶を用いたとしても、膜面が非常にやわらかくその取り扱い是非常に困難であるため、製造には向かない。

我々が開発を行おうとした光学補償膜に用いるディスコティック液晶は、液晶ディスプレイに用いられている棒状液晶とは異なり、外場によってその配向を応答させる必要がないため、その配向を固定することにした。

つまり、加熱された液晶状態で配向を行い、その状態で、架橋反応を行い配向を固定すれば、ディスコティック液晶化合物は、ポリマーとなり、室温に戻しても結晶化しないと考えられる。また、架橋されたポリマーは非常に固い膜となるため、取り扱いも非常に容易になる。

そこで、重合性基の導入を検討した。重合性基を導入する位置としては、先に示したように中心に近い位置では、 N_D 相の発現に大きな影響を及ぼすために、側鎖の最末端に導入を試みた。重合性基の種類としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、エポキシドといった一般的に用いられている官能基を選択した。最も懸念した点は、 N_D 相の発現性であったが、それぞれの重合性基を導入した化合物は、 N_D 相を発現した。この結果から、側鎖最末端部の置換基は、 N_D 相発現に影響をあまり与えないといえる。

Fig. 11 Structures of triphenylene derivatives.

Fig. 12 Change in orientation without polymerizing fixation.

これら重合性基の中では、重合の速度、合成の難易度、コストの点でアクリル酸エステルが一番優れていた(図13)。

以上のように、我々は様々な化合物の合成を行った結果、N_D相の発現性、配向固定、合成の観点から、ベストな化合物として図1に示したTHABBを見出すに至った。

Fig. 13 Comparison of polymerizable groups for selection.

4. 重合性ディスコティック液晶の合成

この化合物を合成的な観点から見ると、連結部はエーテル基とエステル基から成り立っているために、さほど合成的には難しくないと感じられるかもしれない。しかし、製造スケールの合成の場合では、この化合物は非常に厄介な問題を持っていた。

その問題に関係するのが化合物の純度である。上記のように、片側空気界面がこの膜の特徴であるが、空気界面側は配向規制力が弱いために配向欠陥ができやすく、また、空気界面側の傾斜角度を±1度で制御することが必要とされる。化合物に含まれる不純物は、この規制力の弱いところに影響を及ぼしやすい。たとえば、不純物が混入すると、配向欠陥が消失するまでの時間が長くなったり、傾斜角が高くなったり低くなったりといった

影響がでる。つまり、製品をつくるためには高純度品のディスコティック液晶性化合物を用いる必要があった。

一方、6個の安息香酸エステル化されたトリフェニレンはN_D相発現のため必須であり、また末端のアクリル酸エステルは配向固定のために必須である。しかし、このトリフェニレン環に6つの側鎖を完全に導入することは容易ではない。

また、アクリル酸エステルも低純度化をまねく要因である。それは、アクリル酸エステルが重合反応や Michael 付加反応を起こしやすいからである。しかも最終物は6官能のアクリル酸エステルであるため、非常に重合しやすく取り扱いには細心の注意が必要になってくる。それでも、少量合成ならばカラムクロマトグラフィーといった手段を用いることが可能であるため、合成も不可能ではないが、製造スケール(この化合物は現在年間10トンも生産されている)ではもちろんそのような手段は使用できない。しかも、製造では、使用できる試薬も限られる。このように様々な純度に対する不利な要因があるため、ディスコティック液晶性化合物の高純度化は非常に困難であった。以下では、この純度に関する合成上の問題をいかにして解決したのかについて説明する。

4.1 THABBの合成ルート

スキーム1に我々の用いたディスコティック液晶化合物(THABB)の全合成ルートを示す。合成は側鎖部を作る工程、トリフェニレン環を作る工程、そして、それぞれを縮合する工程からなっている。このなかで特に問題となった工程は、側鎖部にアクリロイル基を導入する工程(3→4)、6個のメトキシ基をはずしてヘキサヒドロキシトリフェニレンを合成する工程(7→8)、ヘキサヒドロキシトリフェニレンに6個の側鎖部を導入する工程(5+8→THABB)の3つである。

4.2 アクリロイル基導入の検討

この反応は、まず大量製造化で使える試薬の制限を受けた。少量で合成しているときは、アクリル酸クロリドを用いて、高純度で目的物を得ることができていた⁷⁾が、大量製造に移行するときアクリル酸クロリドは使用できなくなった(スキーム2)。その理由は、国内での入手が困難であるといった供給性の問題、催涙性が非常に強いといった作業環境の問題、そしてコストの問題であった。

そこで、この方法に変わるアクリロイル基の導入法が必要になった。しかし、化合物3にはカルボン酸と水酸基という反応点が2つあることと、そしてアクリロイル基が重合反応や Michael 付加反応を起こしやすい点で、過酷な条件は使用できなかった。

アクリロイル基源としては種々検討を行い、3-クロロプロピオン酸クロリドやアクリル酸メチルも試みた。3-

クロロプロピオン酸クロリドを用いる方法は、重合反応がなく好ましいと考えられるが、生成物の変異原性が高い(安全上好ましくない)ために、またアクリル酸メチルを用いる方法は、反応速度が遅く副生成物が多いために検討対象から除外した。

最終的には、重合反応が起こりにくい比較的低い温度で反応が進み、さらに Michael 付加反応が起こりにくい酸性条件下で反応できる、アクリル酸を用いる方法を採用した(スキーム 3)。

しかし、この方法も副生成物が全くなかったわけではなく、3 と 4 からの副生成物 9 生成の問題があった。この 9 が 1% 残存すれば、THABB が配向するのにより時

間がかかり好ましくないため、この副生成物を極力排除することが求められた。

最終的には単純な方法ではあるが、アクリル酸の当量を増やすことで、この副生成物 9 の生成率を減らすことができたため(図 14)、製造ではこの方法を採用し、目的物 4 を 99% 以上の純度で合成することに成功した。

4.3 ヘキサメトキシトリフェニレンの脱メチル化

この反応も先ほどと同様に、大量製造化で使える試薬の制限を受けた。少量ならば反応性の高い 3 臭化ホウ素で脱メチル化⁸⁾ 可能であるが、3 臭化ホウ素は非常にコストが高いことや腐食性が大きい上に、空気中の水分で容易に分解するなどの理由で、工業的に使用することは

Fig. 14 Product ratio of reaction in scheme 3.

Scheme 4

非常に困難であった(スキーム4)。

これに変わる方法として、臭化水素酸を用いる方法が考えられるが、この方法は、臭化水素酸の反応性が低いために、脱メチル化されない副生成物ができやすく、好ましくなかった。確かに化合物7は脱メチル化しなくてはならない個所が6個あるために、高純度で8に変換することは非常に難しい。しかし、完全に脱メチル化していないものを用いることは、配向の点で非常に不利となる。例えば、モノメチル体10でさえ1%以上残存すると、THABBに変換したときに配向に時間がかかるようになってしまう。

そこで、我々は、高い反応性が期待できるヨウ化水素酸を用いる方法を検討した。そして、この反応が非常に速く反応が進行することがわかったため、溶媒等の最適化を行った。その結果、製造適性のある反応試薬で、高

Scheme 5

純度の8を合成することが可能になった(スキーム5)。

4.4 側鎖部とトリフェニレン環の縮合

側鎖部4はカルボン酸であるため、酸クロリドに変換して、縮合反応を行う方法が一般的であるが、我々はこの方法を採用しなかった。それは酸クロリド化反応で発生する塩酸が、アクリロイル基にMichael付加するためである。また溶媒種を変えることで塩酸付加体の生成を抑制することも不可能ではないが、そのような条件では、THABBの純度が低下してしまう問題があったからである(スキーム6)。

そこで、それを回避する方法として混合酸無水物法の検討を行った⁷⁾。この方法は、活性種を簡便に調製でき、そしてエステル化も速いといった点で優秀な方法であるが、やはり純度の点で少し問題を抱えていた。

混合酸無水物5は、4とメシルクロリドから調製するが、この反応で塩基としてトリエチルアミンを用いると、混合酸無水物5と原料4から、対称酸無水物11が生成する。この11が生成すると、未反応のメシルクロリドが残り、それがヘキサヒドロキシトリフェニレン8と反応し、純度低下をまねいてしまう(スキーム7)。

また、対称酸無水物では反応性において、混合酸無水物より劣るため、その生成により反応が進行しなくなり、5置換体が生成してしまう問題点もあった。そこで、対称酸無水物の副生を抑制すべく検討を行った。

反応条件について詳細に検討を行ったところ、塩基にジイソプロピルエチルアミンを用いると、対称酸無水物の生成が抑制されることがわかった。

この方法で、メシルクロリドの残存をなくすことができたため、最終物の純度を上げることができた。

ただし、ヘキサヒドロキシトリフェニレン8は結晶水をもつために、対称酸無水物の生成を完全には抑制できなかった。この対称酸無水物から反応を進行させるためには、通常用いられるピリジンではあまり効果がなく、ジメチルアミノピリジンが必要であった。この条件を組み合わせることで、5置換体を消失させることができ、結果混合酸無水物法で、高純度のTHABBを得ることができた(スキーム8)。

最後に、合成反応とは関係ないが、THABBを結晶で単離できたことも純度の向上という点で、大きく寄与し

Scheme 6

ている。最終物は、反応終了後、抽出を行い、次に貧溶媒を加えることで結晶化させ、単離している。

この研究を始めた当初は、THABB は非常に結晶化しにくい材料、結晶ではなく、アモルファスの固体だった。その後、THABB の純度向上と、操作的に結晶化させる条件を見出すことができたため、結晶として安定に取り出せるようになり、純度向上と大量製造化が可能となった。

以上述べてきたような製造処方の確立により、6 個の重合性基をもつディスコティック液晶性化合物を、大量で高純度に製造することが可能となった。

おわりに

我々は、ディスコティック液晶を用いた商品を、世界ではじめて世の中に送り出すことのできる幸運に恵まれ

Scheme 7

Scheme 8

たことを非常に嬉しく思っている。今回紹介したように、ディスコティック液晶の研究を通じて、まだわからないことは多いものの、少しはディスコティック液晶の性質と分子構造と液晶性の係わり合いについて明らかにできたと考えている。

我々は、ディスコティック液晶化合物の開発だけではなく、この化合物を有効に利用するために、その配向を制御する方法についても、研究を進めてきた。例えば、配向膜の分子構造を制御することで、円盤面が基板面に平行な配向や円盤面が基板面と垂直な配向が可能になった。また、空気界面の傾斜角度の制御も添加剤により行うことが可能であることを明らかにしてきた。このような方法を用いることにより、現段階では、小面積ならば図15に示すような、上から下まで水平な配向や上から下まで垂直な配向、途中でねじりするような配向が可能となった。このような配向の実現は、今回紹介したような光学材料への応用だけでなく、電子材料等へのような、さらなる応用に展開できるのではないかと考えている。そして、ディスコティック液晶の有用性をさらに広げていきたいと考えている。

Fig. 15 Controllable alignments of discotic liquid crystal.

最後に、今回紹介した研究成果は、富士写真フイルム足柄研究所素材開発部門ならびに商品化部門、さらに小田原工場化成品生産部技術課の方々の多大なるご協力の賜物である。また、関連会社を含めこの研究に携わった方すべての方に、心より感謝いたします。

(2002年6月28日受理)

文 献

- 1) H. Mori, Y. Itoh, Y. Nishiura, T. Nakamura, Y. Shinagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 143 (1997)
- 2) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Paramana*, **9**, 471 (1977)
- 3) H. T. Nguyen, H. Gasparoux, C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **8**, 101 (1981)
- 4) (a) D. Lelievre, M. A. Petit, J. Simon, *Liq. Cryst.*, **4**, 707 (1989); (b) K. Praefcke, B. Kohne, K. Gutbier, N. Jonen, D. Singer, *ibid.*, **5**, 233 (1989); (c) C. Destrade, H. Gasparoux, A. Babeau, H. T. Nguyen, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **67**, 37 (1981); (d) R. Cayuela, H. T. Nguyen, C. Destrade, A. M. Levelut, *ibid.*, **177**, 81 (1989); (e) J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2655 (1994)

- 5) R. Fugnitto, H. Strzelecka, A. Zann, J. C. Dubois, J. Billard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 271; (b) T. S. Perova, J. K. Vij, H. Bock, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **A263**, 293 (1995); (c) J. Billard, J. C. Dubois, C. Vaucher, A. M. Levelut, *ibid.*, **66**, 115 (1981); (d) E. Keinan, S. Kumar, S. P. Singh, R. Ghirlando, E. J. Wachtel, *Liq. Cryst.*, **11**, 157 (1992); (e) C. P. Lillya, R. Thakur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **170**, 179 (1989); (f) S. Tantrawong, P. Styring, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **3**, 1209 (1993); (g) A. M. Giroud-Godquim, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **66**, 147 (1981); (h) G. Lattermann, *ibid.*, **182B**, 299 (1990); (i) J. D. Bunning, J. E. Lydon, C. Eaborn, P. M. Jackson, J. W. Goodby, G. W. Gray, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1982**, 713; (j) B. Kohne, K. Praefcke, *Angew. Chem.*, **96**, 70 (1984); (k) H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard, *Z. Naturforsch., Teil A*, **40**, 149 (1985); (l) N. Usoltseva, K. Praefcke, D. Singer, B. Gundogan, *Mol. Mater.*, **4**, 253 (1994)
- 6) (a) H. T. Nguyen, H. Gasparoux, C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **8**, 101 (1981); (b) T. J. Phillips, J. C. Jones, D. G. McDonnell, *Liq. Cryst.*, **15**, 203 (1993); (c) P. Le Barny, J. Billard, J. C. Dubois, *Liq. Cryst., Ordered Fluids*, **4**, 57 (1984); (d) C. Destrade, M. C. Mondon, J. Malthete, *J. Phys. Paris*, **40**, C 3 (1979); (e) C. Vauchier, A. Zann, P. Le Barny, J. C. Dubois, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **66**, 103 (1981)
- 7) D. J. Broer, J. Boven, G. N. Mol, *Makromol. Chem.*, **190**, 2255 (1989)
- 8) D. R. Beattie, P. Hindmarsh, J. W. Goodby, S. D. Haslam, R. M. Richardson, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1261 (1992)

PROFILE

西川秀幸 富士写真フイルム(株)足柄研究所
研究員
〔経歴〕1993年九州大学大学院修士課程修了、同年富士写真フイルム(株)入社、現在に至る。〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕
e-mail: [redacted]

根来雅之 富士写真フイルム(株)足柄研究所
研究員
〔経歴〕1991年岡山大学大学院修士課程終了、同年富士写真フイルム(株)入社、現在に至る。〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕
e-mail: [redacted]

河田 憲 富士写真フイルム(株)足柄研究所
主任研究員
〔経歴〕1979年東京大学理学系大学院終了、同年富士写真フイルム(株)入社、現在に至る。〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕
e-mail: [redacted]

岡崎正樹 富士写真フイルム(株)足柄研究所
主席研究員 博士(理学)
〔経歴〕1971年大阪大学大学院修士課程終了、同年富士写真フイルム(株)入社、現在に至る。〔専門〕 π 電子共役系機能性化合物の合成。〔連絡先〕e-mail: [redacted]