

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18550175

研究課題名（和文） 階層的キラリティー伝達に基づく液晶用キラル添加剤の開発

研究課題名（英文） Development of Chiral Dopants for Chiral Nematic Induction Based on Hierarchical Chirality Transfer

研究代表者

八木 繁幸（SHIGEYUKI YAGI）

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40275277

研究成果の概要：非環状テトラピロール系亜鉛錯体（亜鉛ビリノン）のらせん構造に基づく不斉（ヘリシティー）を利用して、新規な液晶用キラル添加剤を開発した。光学活性基の導入や分子間相互作用によってヘリシティーの制御された亜鉛ビリノンおよびその集積体をネマティック液晶にドーピングしたところ、極めて効率的にキラルネマティック相が誘起された。すなわち、キラル補助基から亜鉛ビリノンのヘリシティー、さらには液晶の不斉へと構造の掌性が階層的に伝搬することを利用して、高効率な液晶用キラル添加剤を創出することに成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,100,000	0	2,100,000
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：液晶、キラルネマティック相、超分子化学、キラル添加剤、らせん不斉

1. 研究開始当初の背景

キラルネマティック液晶は、一つの面内で分子が一定方向に配列し、それぞれの面がらせん状にねじれた相構造を有している。キラルネマティック液晶特有の物理化学的性質としてらせんピッチに依存した選択的光反射が挙げられるが、この性質を利用して近年、記録材料やディスプレイ材料などの開発が盛んに行われている。キラルネマティック液晶を得るための簡便な方法として、ネマティック液晶への光学活性物質の添加（図1）が知られており、これまでに数多くのキラル添加剤が

開発されている。これまでに報告されているキラル添加剤の中で効率的にキラルネマティック相を誘起するものとして、金属錯体の

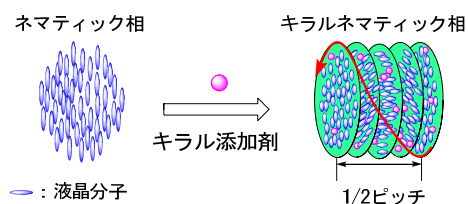


図1. キラル分子によるキラルネマティック相の誘起。

のヘリシティー (M. Braun, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3405およびN. Hoshino, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1718など) やビアリール骨格などの軸不斉 (R. Holzwarth, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3931など) を不斉構造基盤とするものが挙げられるが、大きなキラルネマティック液晶誘起効率 (ねじり力) を示すキラル添加剤の報告例は極めて少ない。そのため、新しい発想に基づくキラル添加剤の分子設計の提唱が液晶材料開発の重要課題の一つであると考えられる。

2. 研究の目的

上記に示したようなこれまでの研究例から、単に不斉炭素中心を有する分子よりも、らせん不斉 (ヘリシティー) のような二次構造に基づく不斉を有する分子がより効率的にキラルネマティック相を誘起すると考えられる。本研究代表者はこれまでに、らせん型分子である非環状テトラピロール系亜鉛錯体 (亜鉛ビリノン) のヘリシティー誘起について報告した (図2) (S. Yagi, *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 3848, S. Yagi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5318 など)。また、ヘリシティーの制御された亜鉛ビリノンを用いて液晶の不斉誘起についても報告した。すなわち、キラル補助基をらせん末端に導入した亜鉛ビリノンをネマティック液晶に添加すると、これまで報告されてきたキラル添加剤よりも大きなねじり力を示した (S. Yagi, *et al.*, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 1454)。このような不斉ならせん分子を集積化させた高次のキラル構造体を構築しネマティック液晶に添加することによって、キラルネマティック液晶の誘起がさらに効率的になると期待される。

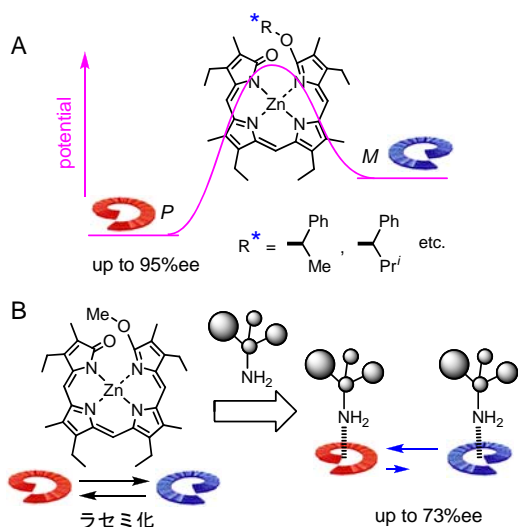


図2. 亜鉛ビリノンのヘリシティー誘起. キラル補助基の導入 (A) と光学活性アミンの配位 (B).

そこで本研究課題では、高効率なキラル添加剤の開発に向けた新しい分子設計指針の確立を目的として、同種のらせん不斉 (ホモヘリシティー) の形成による亜鉛ビリノン集積体を新規合成し、キラル添加剤としての能力を探った。また、超分子的な観点から、分子間キラリティー伝達に基づく液晶中での不斉増幅を試み、新しいタイプのキラル添加剤の設計を試みた。さらには、上記研究を通して開発したキラル添加剤の液晶素子への応用について検討した。

3. 研究の方法

(1) 亜鉛ビリノンホモヘリシティー集積構造の構築とキラル添加剤への応用

光学活性な 2,4-ジメチルペンタン-1,5-ジオキシ基などをスペーサーに用いて亜鉛ビリノンを連結した二量体を合成し、そのホモヘリシティー構造の制御について検討した。また、周辺置換基として光学活性中心を有するアルキル基を導入した亜鉛ビリノンおよび亜鉛ビリノン二量体を合成し、ヘリシティー誘起効果について検討した。

これらの化合物を室温ネマティック液晶に添加し、らせんピッチ測定からキラルネマティック液晶の誘起効率を、ねじり力として定量的に評価した。

(2) 液晶中における亜鉛ビリノンのヘリシティー増幅

ヘリシティーの制御された亜鉛ビリノンをネマティック液晶にドープすることによってキラルネマティック液晶相が誘起されるが、これは、亜鉛ビリノンと液晶分子との分子間相互作用に基づくものである。このことから、キラルネマティック液晶にラセミ化している亜鉛ビリノンをドープすることによって亜鉛ビリノンのヘリシティーが誘起されると予想される。すなわち、亜鉛ビリノンによるキラルネマティック液晶誘起では双方の熱力学的に安定なキラリティーが協同的に誘起されると考えられる。この仮説に従えば、少量のヘリシティー制御された亜鉛ビリノンにアキラルな亜鉛ビリノンを補助的に添加することによってもキラルネマティック液晶を効率的に誘起することが可能となる。そこで、キラル補助基を有するキラルな亜鉛ビリノンとアキラルな亜鉛ビリノンとの混合系をキラル添加剤に用いて、キラルネマティック液晶相の誘起における増幅効果について検討した。

(3) 亜鉛ビリノンを基盤とする超分子型キラル添加剤の開発

非共有結合的な分子間相互作用によって亜鉛ビリノンのヘリシティーを誘起するこ

とができれば、超分子型のキラル添加剤の開発が可能となる。すなわち、キラル補助基→亜鉛ピリノン→液晶分子集合体といった階層的キラル伝達系が構築され、分子不斉を基盤とする超分子材料への展開が提示される。そこで、亜鉛へのキラルアミンの強い配位を利用した、亜鉛ピリノン-アミンのキラル超分子錯体によるキラルネマティック誘起について検討した。

(4) 亜鉛ピリノンキラル添加剤を用いた液晶表示素子の開発

キラルネマティック液晶の物理化学的特性の一つである光の選択反射を利用した表示素子の開発に向けて、亜鉛ピリノンキラル添加剤によって誘起されたキラルネマティック液晶を用い、らせんピッチの制御とそれに依存したフルカラー表示の可能性について検討した。

4. 研究成果

(1) 亜鉛ピリノンホモヘリシティー集積構造の構築とキラル添加剤への応用に関する研究成果

光学活性なスペーサーを有する亜鉛ピリノン二量体 **1** および **2** (図 3) は、それぞれのスペーサーに対応する光学活性ジオールによるオキサポルフィリンの開環反応によって合成した。¹H NMR および CD スペクトル測定から、これら二量体ではホモヘリシティー体 (*PP* 体もしくは *MM* 体) が選択的に形成され、亜鉛ピリノンユニットで換算したヘリシティー過剰率 (helicity excess, *he*) は、**1** では 86%*he*、**2** では > 95%*he* であった (表 1)。参照化合物である単量体 **3** および **4** のヘリシティー過剰率は極めて低いことから、光学活

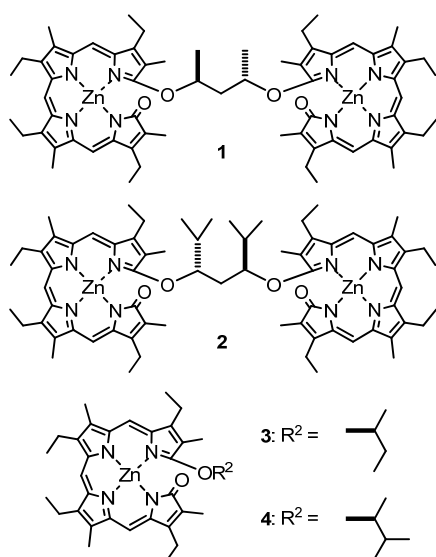


図 3. 亜鉛ピリノン誘導体 **1**–**4** の構造。

性スペーサーによる二量化は ZnBL 骨格のヘリシティーを制御する方法として有効であることがわかった。

1 および **2** を室温ネマティック液晶である *N*-(4-メトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン (MBBA) に添加したところ、キラルネマティック相の形成が確認された (図 4)。*MM* 体に制御された **1** では左巻きの、*PP* 体に制御された **2** では右巻きの掌性を持つキラルネマティック相がそれぞれ誘起され、キラルネマティック誘起能は二量体のヘリシティー過剰率に依存することが示唆された。ドロップレット法によってキラルネマティック相のらせんピッチを測定し、式 1 に従ってねじ

$$\beta_M = (\partial p^{-1} / \partial c)_{c \rightarrow 0} \quad (1)$$

β_M : ねじり力

c : キラル添加剤のモル濃度 (mol/mol)

り力 β_M を求めたところ (表 1)、二量体では単量体に比べて大きなキラルネマティック誘起効果が得られた。特に、**2** ではこれまでに報告例のない、極めて大きなねじり力が得られた ($\beta_M = +1800 \mu\text{m}^{-1}$)。

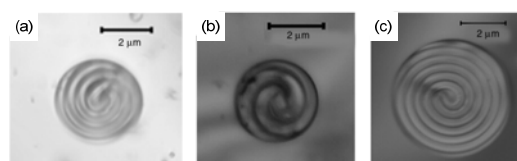


図 4. グリセロール中に分散させた、亜鉛ピリノンを含む MBBA ドロップレットの偏光顕微鏡写真; (a) 4-MBBA、(b) **1**-MBBA、(c) **2**-MBBA。

表 1. 亜鉛ピリノン誘導体 **1**–**4** のヘリシティー誘起とねじり力に関するデータ。

Compd	he /% (helicity) ^a	β_M / μm^{-1}	Helicity of MBBA
1	86 (<i>M</i>)	-400	<i>M</i>
2	> 95 (<i>P</i>)	+1800	<i>P</i>
3	1 (<i>P</i>)	+99	<i>P</i>
4	7 (<i>P</i>)	+280	<i>P</i>

^aThe values of *he* were obtained in CH_2Cl_2 at 288 K.

1 および **2** ではキラル補助基をらせん末端 (19 位) に導入したが、次に、亜鉛ピリノン骨格の 8 位および 12 位にキラルな長鎖アルキル基を導入した亜鉛ピリノン誘導体 **5**–**8** を合成し (図 5)、ピロール周辺部位へのキラル補助基の導入によるキラルネマティック液晶誘起効果への影響について検討した。亜鉛ピリノン誘導体 **5**–**8** は、3,5-ジメチルピロ

ール-2-カルボン酸エチルエステルから8ステップを経て合成した。

溶液中の**5**–**8**のCDスペクトルを測定したところ、それらの強度は**1**および**2**に比べて著しく低く(10%以下)、このことから**5**–**8**の亜鉛ピリノンユニットのヘリシティー誘起は効率的ではないことが示唆された。これら亜鉛ピリノン誘導体をキラル添加剤としてMBBAに添加したところ、キラルネマティック相の誘起が確認された。表2に**5**–**8**のMBBAに対するねじり力を示すが、亜鉛ピリノンユニットのヘリシティー誘起効率に比例して、**1**および**2**ほど大きなねじり力は得られなかった。しかしながら、同様な光学活性長鎖アルキル基を導入したベンゼン誘導体**9**($C_6H_5-R^*$)ではキラルネマティック相の誘起効率がさらに低いことから、液晶媒体中では光学活性アルキル基によって亜鉛ピリノンらせん構造のヘリシティーが誘起され、これによってMBBA液晶のヘリシティーが誘起されることが示唆された。

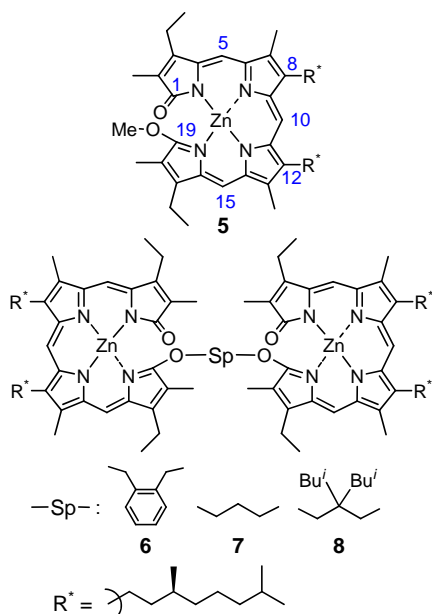


図5. 亜鉛ピリノン誘導体**5**–**8**の構造。

表2. 亜鉛ピリノン誘導体**5**–**8**と参照化合物**9**のねじり力に関するデータ。

Compd	$\beta_M / \mu\text{m}^{-1}$	Helicity of MBBA
5	-103	<i>M</i>
6	+119	<i>M</i>
7	+131	<i>M</i>
8	-106	<i>M</i>
9	+14	<i>P</i>

(2) 液晶中における亜鉛ピリノンのヘリシティー増幅に関する研究成果

図6に示す亜鉛ピリノン**10**および**11**は右巻き(*P*)のらせん構造が安定であり、そのヘリシティー過剰率は、 CH_2Cl_2 中288 K下において95および69%*he*である(S. Yagi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 754)。また、**10**および**11**をMBBAにそれぞれ添加した場合、右巻き(*P*)の掌性をもつキラルネマティック相が誘起され、その誘起効果(β_M)はそれぞれ+890および+220 μm^{-1} である(S. Yagi, *et al.*, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 1454)。これらの亜鉛ピリノンを用いて誘起したキラルネマティック相に、光学活性基をもたないアキラルな亜鉛ピリノン**12**を添加した際の液晶相の不斉増幅挙動について、偏光顕微鏡による液晶のらせんピッチ測定から調べた。

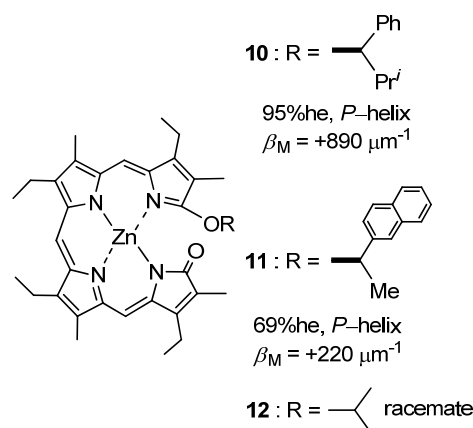


図6. 亜鉛ピリノン誘導体**10**–**12**の構造。

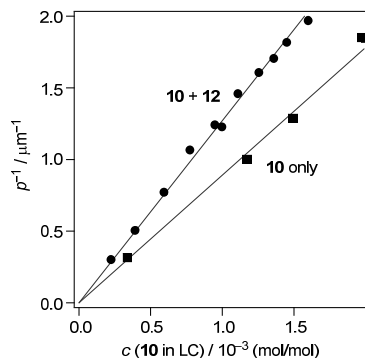


図7. 亜鉛ピリノン**10**と**12**の混合物(総モル濃度: 0.23 mol%)および**10**のみをMBBAに添加した場合の、**10**の濃度(*c*)とキラルネマティック相のらせんピッチの逆数(p^{-1})との関係。

10と**12**の混合物(総モル濃度: 0.230 mol%)および**10**のみをMBBAに添加した際の、キラル亜鉛ピリノン濃度とキラルネマティック相のらせんピッチの逆数の関係を図7に示すが、混合物の添加によって明らかにキラルネマティック誘起が増幅されている。**11**と**12**

の混合物を添加剤として用いた場合も同様なキラルネマティック誘起の増幅効果が認められた。らせんピッチの測定から式1に従って求めたねじり力 β_M の値を表3に示すが、**10-12**混合系および**11-12**混合系において、キラル亜鉛ビリノンのみを添加した場合に比べて、それぞれ46%および40%のねじり力の向上が確認された。

以上の結果から、アキラルな亜鉛ビリノン**12**の添加によってキラル亜鉛ビリノンのねじり力が見かけ上増幅されることが明らかとなったが、これは**10**もしくは**11**によってキラルネマティック相へと誘起されたMBBAの不斉場によって**12**のヘリシティが誘起されたことに起因すると考えられる。すなわち、キラルネマティック相の中で**12**のヘリシティが誘起され、このヘリシティ誘起された**12**がキラル亜鉛ビリノンと協同的にMBBAの不斉を誘起することによって見かけ上のねじり力が増幅されたと考えられる(図8)。

表3. 亜鉛ビリノン**10**(**11**)と**12**との混合添加剤系のMBBAに対するねじり力。

Compd	$\beta_M / \mu\text{m}^{-1}$	Helicity of MBBA
10	+890	<i>P</i>
11	+220	<i>P</i>
10 + 12	+1300	<i>P</i>
10 + 12	+380	<i>P</i>

^a 亜鉛ビリノンの総モル濃度は0.230 mol%に設定。

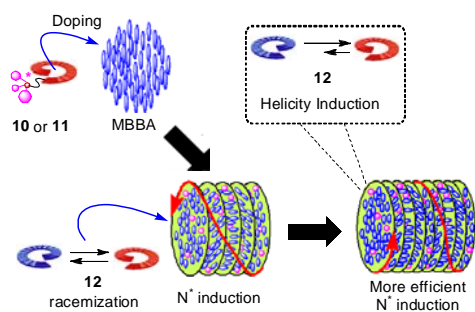


図8. キラル-アキラル亜鉛ビリノン混合物を添加剤に用いた場合のMBBAのキラルネマティック誘起におけるねじり力の増幅の概念図。

(3) 亜鉛ビリノンを基盤とする超分子型キラル添加剤の開発に関する研究成果

図2Bに示すように、ラセミ化しているアキラルな亜鉛ビリノンにキラルなアミンが配位することによってヘリシティが誘起される。この錯形成を介したキラルならせん分子の構築を利用して、超分子型キラル添加剤の開発を試みた。添加剤として用いた亜鉛

ビリノン**13**(図9)は3-ドデシル-2,4-ジメチルピロールから5ステップを経て合成した。一般に19位がヒドロキシ基の亜鉛ビリノンは有機溶媒などへの溶解性が低い、4つのドデシル基を導入することによって有機溶媒のみならず液晶材料へも良好な溶解性が得られた。

次に、キラル配位子として(*R*)-1-(1-ナフチル)エチルアミン(以下、(*R*)-NEA)を用いて、**13**との錯形成を介したMBBAのキラルネマティック誘起について検討した。(*R*)-NEAおよび**13**と(*R*)-NEAの混合物をそれぞれMBBAに添加したところ、いずれの場合も偏光顕微鏡によってキラルネマティック相の誘起が確認された。亜鉛ビリノン**13**と(*R*)-NEAの混合物のねじり力を評価したところ、表4に示すように、(*R*)-NEA単独の場合と比較して β_M 値の増大が認められた。また、混合物の β_M 値は**13**に対する(*R*)-NEAの濃度比が大きくなるにつれて増大し、**13**と(*R*)-NEAのモル比が1:20でほぼ飽和に達した。これは、**13**と(*R*)-NEAのモル比が1:20になると錯形成率がほぼ100%に達することを示唆している。以上のことから、(*R*)-NEAとの錯形成によって誘起された**13**のヘリシティがMBBAのキラルネマティック誘起に寄与していると考えられ、(*R*)-NEAの点不斉によるキラルネマティック相の誘起よりも**13**のヘリシティによる誘起の方が効果的であることが示唆された。

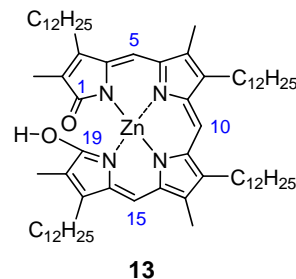


図9. 亜鉛ビリノン誘導体**13**の構造。

表4. (*R*)-NEA存在下における亜鉛ビリノン誘導体**13**のねじり力。

13 : NEA	$\beta_M / \mu\text{m}^{-1}$
0 : 1	+530
1 : 3	+572
1 : 10	+603
1 : 20	-620
1 : 50	+621

以上の結果から、ホスト-ゲスト型錯形成に基づく新しい超分子型キラル添加剤の創

製に成功した。

(4) 亜鉛ビリノンキラル添加剤を用いた液晶表示素子の開発に関する研究成果

ネマティック液晶にキラルな亜鉛ビリノン **10** や **11** などを添加して得たキラルネマティック液晶をラビング処理した基板上にスピコートし、薄膜状の液晶サンプルを作製した。偏光板を通して得た直線偏光を照射したところ、選択反射が確認され、亜鉛ビリノンの添加量でサンプルの色調が変化することを確認した。しかしながら、ピッチ長から予測される色調とは異なることがわかった。このキラルネマティック液晶を、ITO ガラス基板上にラビング処理したポリイミド層を設けた配向セルに封入したところ（膜厚：10–25 μm ）、薄膜の場合とは異なり、選択反射は認められなかった。液晶サンプルには亜鉛ビリノンに由来する着色が認められ、また、反射スペクトルにおいても亜鉛ビリノン由来のスペクトルが確認された。以上の結果から、亜鉛ビリノンをキラル添加剤に用いた場合、亜鉛ビリノンの強い光吸収が液晶表示素子の選択反射能に著しく影響を及ぼすことが示唆された。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 2 件）

- ① S. Yagi, T. Matsunaga, K. Hamakubo, H. Nakazumi
Novel Freebase and Zinc Bilinone Dimers with Optically Active Peripheral Groups. Synthesis and Application to Chiral Nematic Induction in a Nematic Mesophase *Res. Chem. Intermediates*, in press.
（査読あり）
- ② S. Yagi, K. Hamakubo, S. Ikawa, H. Nakazumi, T. Mizutani
Homohelicity-Enriched Zinc Bilinone Dimers with Chiral Aliphatic Spacers. Synthesis and Application to Chiral Induction of a Nematic Liquid Crystal *Tetrahedron*, **2008**, 64 (46), 10598-10604.
（査読あり）

〔学会発表〕（計 3 件）

- ① 井川茂、八木繁幸、中澄博行、水谷義らせん型非環状テトラピロール亜鉛錯体による液晶の不斉誘起
日本化学会第 88 春季年会、平成 20 年 3 月 27 日、東京
- ② S. Yagi, S. Ikawa, K. Hamakubo, and H. Nakazumi

Homohelicity-Enriched Zinc Bilinone Dimers as an Effective Dopant Inducing a Chiral Nematic Liquid Crystalline Phase
3rd East Asia Symposium On Functional Dyes and Advanced Materials、平成 19 年 10 月 10 日、Ulsan, Korea

- ③ S. Yagi, K. Hamakubo, H. Nakazumi, and T. Mizutani
Homohelicity Induction in Zinc Bilinone Dimers with Chiral Aliphatic Spacer
The 10th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-10)、平成 18 年 11 月 16 日、Kyoto, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八木 繁幸 (YAGI SHIGEYUKI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40275277