

氏 名	東條 健太
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	博理工甲第 725 号
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	3,3'-(4 <i>H</i> ,4' <i>H</i> )-スピロビ(2 <i>H</i> -ナフト[1,2- <i>b</i> ]ピラン)骨格を持つ新規光学活性体の合成と液晶への応用に関する研究
論文審査委員	委員長 教授 照沼 大陽 委員 教授 廣瀬 卓司 委員 准教授 石丸 雄大 委員 准教授 松岡 浩司 委員 主任研究員 青木 良夫 (DIC 株式会社)

## 論文の内容の要旨

TN 型液晶ディスプレイや双安定型コレステリック液晶ディスプレイなど、ネマチック液晶のらせん構造を利用した液晶表示素子において、らせん構造を誘起するためにらせん誘起材料が用いられている。らせん誘起材料がらせん構造を誘起する能力の指標として、モルらせん誘起力 (MHTP) が用いられている。これまでに多くのらせん誘起材料が合成され、多くの検討がなされてきたが、分子構造と MHTP との関係については不明な点が多い。また、工業的には大きな MHTP を持つらせん誘起材料の開発が求められている。近年、軸不斉を有するピアリアル誘導体は大きな MHTP を発現することが報告されており、本研究ではより剛直な軸不斉構造を持つスピロ化合物に注目した。

本研究の目的は、光学活性なスピロ構造である 3,3'-(4*H*,4'*H*)-スピロビ(2*H*-ナフト[1,2-*b*]ピラン)骨格を持つ化合物 (Figure 1) を合成すること、及びそれらのネマチック液晶用らせん誘起材料としての物性を調べることとした。目的とするらせん誘起材料を合成するための鍵中間体として、まず (±)-3,3'-(4*H*,4'*H*)-スピロビ(2*H*-ナフト[1,2-*b*]ピラン)-6,6'-ジカルボン酸 ((±)-1, Figure 2) の合成経路を確立した。この際、臭素を用いた新規な分子内環化反応を見出し、効率よくスピロ環化反応を行った。続いて、(±)-1 と L-Valinol から得られるジアステレオマーアミドを、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより両ジアステレオマーへ分離し、光学活性な 1 を得る経路を確立した。また、光学活性なオキサゾール誘導体の単結晶を作成し、X 線構造解析を行った。この結果、マイナスの旋光度を持つ 1\* の絶対立体配置は、*S* であると決定できた。

続いて、3,3'-(4*H*,4'*H*)-スピロビ(2*H*-ナフト[1,2-*b*]ピラン)骨格を持つ、エステル結合型・エーテル結合型ネマチック液晶用らせん誘起材料へ誘導した。この際、アルキルスパーサーとピリミジン環を側鎖に持つ **CDEs7** は、液晶性を持つことを見出した。(±)-**CDEs7** が示す液晶相を DSC, XRD, 偏光顕微鏡観察により決定した結果、SmA と SmB をモノトロピックに示すことが分かった。一方、光学活性な **CDEs7** は、通常の温度冷却速度 (10°Cmin<sup>-1</sup>) では液晶相を示さないことが分かった。しかし、冷却速度を上げることにより、スメクチック相をモノトロピックに示すことが分かった。またこれらのスメクチック層間隔は約 23 Å であり、約 1/2 分子で一つの層を形成していることが分かった (Figure 3)。

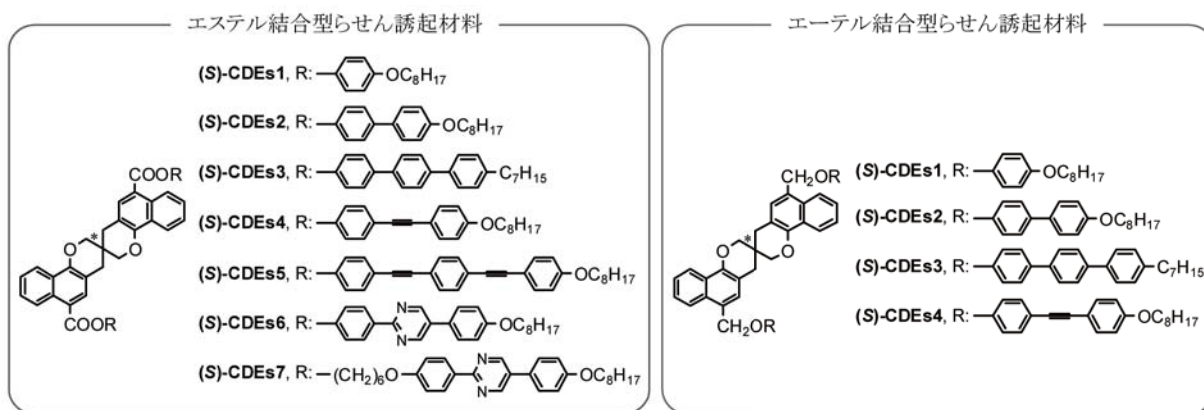


Figure 1. 光学活性なスピロ構造を持つ新規らせん誘起材料の構造.

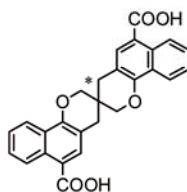


Figure 2. 3,3'-(4H,4'H)-スピロビ(2H-ナフト[1,2-b]ピラン)-6,6'-ジカルボン酸(1)の構造.

光学活性なスピロ構造を持つ新規らせん誘起材料の MHTP および誘起するらせんの向きを、カノクさび形セルを用いて測定した。エステル結合型らせん誘起材料は、全体的に大きな MHTP を示し、特にピリミジン環を側鎖部位に持つ **CDEs6** (MHTP:  $62.1 \mu\text{m}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{kg}$ ) は、これまでに報告されている不斉炭素を持つらせん誘起材料、及び多くの軸不斉化合物よりも大きな値を示すことが分かった。

分子構造と MHTP との関係についても多くの知見を得ることが出来た。側鎖コア部位が長くなると、MHTP は大きくなることがわかった。これは、側鎖部位に含まれる芳香環数の増加による  $\pi$ - $\pi$  相互作用の増大と、長い側鎖コア部位がホスト液晶の配向方向と揃うことによって、らせん誘起材料分子とホスト液晶分子との間の相互作用が強くなったためであると考えられる (Figure 4)。また、エステル結合型らせん誘起材料は、エーテル結合型らせん誘起材料よりも大きな MHTP を示すことがわかった。これは、ナフタレン環と結合したカルボニル基が平面構造をとるためにコンホメーション変化が抑制される効果と、カルボニル基の分極によるホスト液晶分子との双極子-双極子相互作用によるものであると考えられる。ピリミジン環を側鎖部位に導入したらせん誘起材料 (**CDEs6**) は、対応するベンゼン環を持つらせん誘起材料 (**CDEs3**) よりも 20% も大きな MHTP を示すことがわかった。これは、ピリミジン環の持つ分極が、ホスト液晶分子との双極子-双極子相互作用を強くするためであると考えられる。中心スピロ骨格と側鎖コア部位の間にアルキルスパーサーを導入したらせん誘起材料 (**CDEs7**) の MHTP は、対応するアルキルスパーサーを持たないらせん誘起材料 (**CDEs6**) の約 1/10 であり、誘起するらせんの向きも変化することがわかった。これは、アルキルスパーサーの柔軟性による影響もしくは偶奇効果によるものであると考えられる。

以上の研究は、報告例のあまり多くない光学活性なスピロ化合物において、3,3'-(4H,4'H)-スピロビ(2H-ナフト[1,2-b]ピラン)骨格という新規な光学活性スピロ骨格の合成方法、及びネマチック液晶用らせん誘起材料としての有用性を初めて示したものである。本研究中で見出した新規スピロ環化反応は非常に高収率であり、3,3'-(4H,4'H)-スピロビ(2H-ナフト[1,2-b]ピラン)骨格を容易に構築することが出来る。また、この反応に用いる前駆体は、一般的な試薬および経路によって容易に合成することができる。このことから、ス

ピロ中心骨格の構造を変化させた類縁化合物の合成も可能である。また、本化合物および合成方法を活用することによって、光学活性なスピロ構造を持つ高分子や、不斉合成用触媒などのキラル材料への展開も可能である。このように、本研究は合成化学的、物性化学的意義のあるものである。

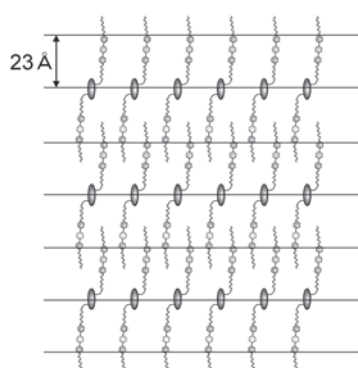


Figure 3. CDEs7 が示すスメクチック層構造モデル。

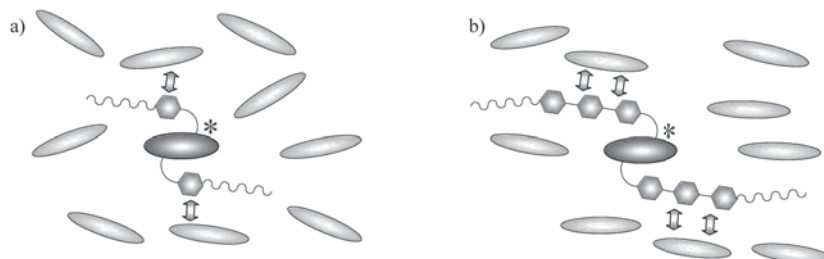


Figure 4. らせん誘起材料分子とホスト液晶分子との相互作用の模式図．  
a) 側鎖コア部位が短い場合，b) 側鎖コア部位が長い場合．

## 論文の審査結果の要旨

本論文は軸不斉を有するビアリアル誘導体が大きなモルらせん誘起力 (MHTP) を発現することに着目し、より剛直な軸不斉構造を持つスピロ化合物を新たに開発し、その MHTP を測定した。その結果今回開発した剛直な軸不斉構造を持つスピロ化合物がきわめて大きな MHTP を示すことを見いだした。

TN 型液晶ディスプレイや双安定型コレステリック液晶ディスプレイなど、ネマチック液晶のらせん構造を利用した液晶表示素子において、らせん構造を誘起するためにらせん誘起材料が用いられている。らせん誘起材料がらせん構造を誘起する能力の指標として、モルらせん誘起力 (MHTP) が用いられている。これまでに多くのらせん誘起材料が合成され、多くの検討がなされてきたが、分子構造と MHTP との関係については不明な点が多い。また、工業的には大きな MHTP を持つらせん誘起材料の開発が求められている。

本研究は、光学活性なスピロ構造である 3,3'-(4*H*,4'*H*)-スピロビ(2*H*-ナフト[1,2-*b*]ピラン)骨格を持つ化合物 (Fig. 1) を合成すること、及びそれらのネマチック液晶用らせん誘起材料としての物性を調べることを目的とした。目的とするらせん誘起材料合成の鍵中間体として、まず(±)-3,3'-(4*H*,4'*H*)-スピロビ(2*H*-ナフト[1,2-*b*]ピラン)-6,6'-ジカルボン酸 ((±)-1, Figure 2) の合成経路を確立した。ここで、臭素を用いた新規な分子内環化反応を見出し、効率よくスピロ環化反応を行った。続いて、(±)-1 と L-Valinol から得られるジアステレオマーアミドを、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりそれぞれのジアステレオマーに分離し、光学活性な 1 を得る経路を確立した。また、光学活性なオキサゾール誘導体の単結晶を作成し、X 線構造解析を行った。この結果、マイナスの旋光度を持つ 1\* の絶対立体配置は *S* であると決定した。

続いて、3,3'-(4*H*,4'*H*)-スピロビ(2*H*-ナフト[1,2-*b*]ピラン)骨格を持つ、エステル結合型・エーテル結合型ネマチック液晶用らせん誘起材料へ誘導した。この際、アルキルスパーサーとピリミジン環を側鎖に持つ **CDEs7** (Fig. 1) が、液晶性を持つことを見出した。(±)-**CDEs7** が示す液晶相を DSC, XRD, 偏光顕微鏡観察により決定した結果、SmA と SmB 相をモノトロピックに示すことが分かった。一方、光学活性な **CDEs7**

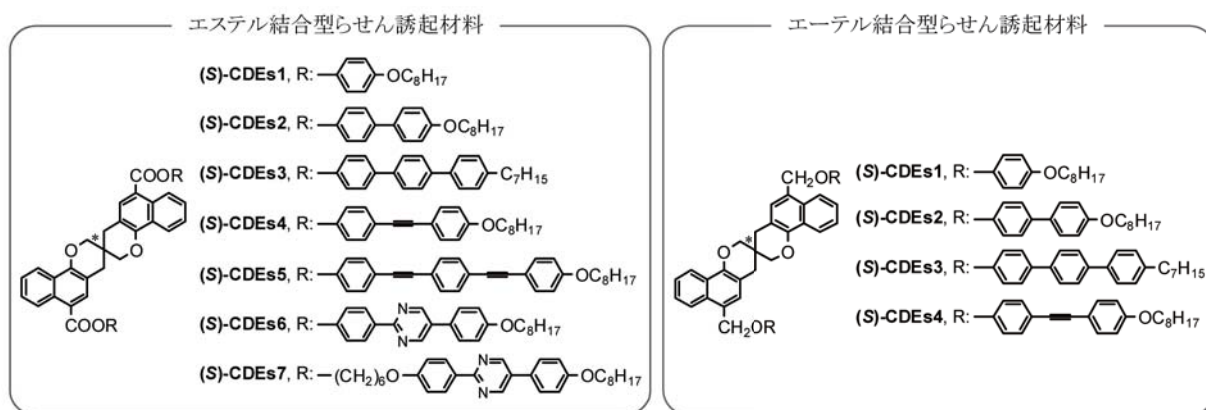


Figure 1. 光学活性なスピロ構造を持つ新規らせん誘起材料の構造。

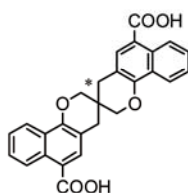


Figure 2. 3,3'-(4*H*,4'*H*)-スピロビ(2*H*-ナフト[1,2-*b*]ピラン)-6,6'-ジカルボン酸(1)の構造。

は、通常の温度冷却速度 ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) では液晶相を示さないことが分かった。しかし、冷却速度を早めることにより、スメクチック相をモノトロピックに示すことが分かった。またこれらのスメクチック層間隔は約  $23\text{\AA}$  であり、約  $1/2$  分子で一つの層を形成していることが分かった (Fig. 3)。

次いで、光学活性なスピロ構造を持つ新規らせん誘起材料の MHTP および誘起するらせんの向きを、カノくさび形セルを用いて測定した。エステル結合型らせん誘起材料は、全体的に大きな MHTP を示し、特にピリミジン環を側鎖部位に持つ **CDEs6** (MHTP:  $62.1 / \mu\text{m mol kg}$ ) は、これまでに報告されている不斉炭素を持つらせん誘起材料及び他の軸不斉化合物よりも大きな値を示すことが分かった。

分子構造と MHTP との関係についても多くの新たな知見を得た。側鎖コア部位が長くなると、MHTP は大きくなることが分かった。これは、側鎖部位に含まれる芳香環数の増加による  $\pi$ - $\pi$  相互作用の増大と、長い側鎖コア部位がホスト液晶の配向方向と揃うことによって、らせん誘起材料分子とホスト液晶分子との間の相互作用が強くなったためであると考えられる (Fig. 4)。また、エステル結合型らせん誘起材料は、エーテル結合型らせん誘起材料よりも大きな MHTP を示すことが分かった。これは、ナフタレン環と結合したカルボニル基が平面構造をとるためにコンホメーション変化が抑制される効果と、カルボニル基の分極によるホスト液晶分子との双極子-双極子相互作用によるものであると考えられる。ピリミジン環を側鎖部位に導入したらせん誘起材料 (**CDEs6**) は、対応するベンゼン環を持つらせん誘起材料 (**CDEs3**) よりも 20% も大きな MHTP を示すことがわかった。これは、ピリミジン環の持つ分極が、ホスト液晶分子との双極子-双極子相互作用を強くするためであると考えられる。中心スピロ骨格と側鎖コア部位の間にアルキルスペーサーを導入したらせん誘起材料 (**CDEs7**) の MHTP は、対応するアルキルスペーサーを持たないらせん誘起材料 (**CDEs6**) の約  $1/10$  であり、誘起するらせんの向きも変化することがわかった。これは、アルキルスペーサーの柔軟性による影響もしくは偶奇効果によるものであると考えられる。

以上の研究は、報告例のあまり多くない光学活性なスピロ化合物について、 $3,3'-(4H,4'H)$ -スピロビ ( $2H$ -ナフト [1,2-*b*]ピラン) 骨格という新規な光学活性スピロ骨格の合成方法、及びネマチック液晶用らせん誘起材料としての有用性を初めて示したものである。本研究中で見出した新規スピロ環化反応は非常に高収率であり、 $3,3'-(4H,4'H)$ -スピロビ ( $2H$ -ナフト [1,2-*b*]ピラン) 骨格を容易に構築することが出来る。また、この反応に用いる前駆体は、一般的な試薬および経路によって容易に合成することができる。このことから、スピロ中心骨格の構造を変化させた多くの類縁化合物の合成も可能である。また、本化合物および合成方法を活用することによって、光学活性なスピロ構造を持つ高分子や、不斉合成用触媒などのキラル材料への展開も可能である。このように、本研究は合成化学的、物性化学的に意義のあるものであると考えられる。

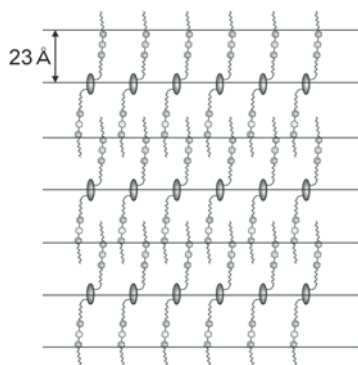


Figure 3. **CDEs7** が示すスメクチック層構造モデル。

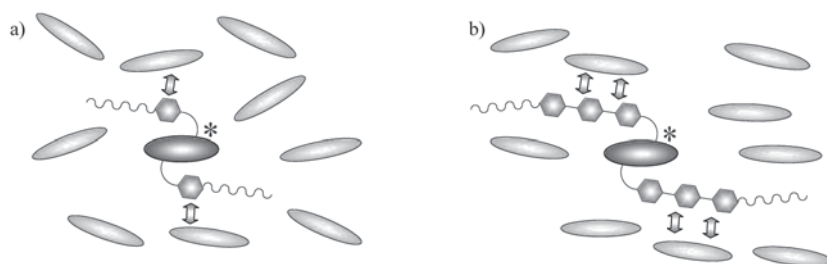


Figure 4. らせん誘起材料分子とホスト液晶分子との相互作用の模式図．  
a) 側鎖コア部位が短い場合，b) 側鎖コア部位が長い場合．