

キラルーキラル相互作用の外部環境制御に関する研究

Study on environmental control of chiral-chiral interaction

プロジェクト代表者: 青木良夫(工学部・助教授)

Yoshio Aoki(Faculty of engineering, Associate professor)

1. はじめに

液晶は、流動性をもちながらも結晶に似た秩序をもつ特異な性質を有しており、分子間の柔らかい（微弱な）相互作用により多様な集合状態を発現させる。また、医薬品などにおいてキラルという概念は極めて重要な意味をもっている。液晶中に光学活性なキラル構造をもつ系では、マクロならせん構造をとり、基礎科学においてもディスプレイへの応用においても重要な意味をもっている。

本研究では、液晶媒質中におけるキラルな分子の相互作用について検討を行った。具体的には、キラルな相互作用に関する基礎研究として、キラル分子を液晶媒質中に加えた場合に発現するらせん構造を調べ、キラル化合物のらせんを誘起する能力（らせん誘起力）を評価した。

2. 実験

液晶に添加するらせん誘起材料を合成し、これをホストネマチック液晶であるメルク社製 ZLI-1132 に 1wt% 添加してキラルネマチック液晶を調製した。くさび型セルにキラルネマチック液晶を充填して静置することにより発現する欠陥線の幅から誘起されたらせんピッチを算出した（Cano 法¹⁾）。らせん誘起力（Helical twisting power: HTP）は、誘起されたらせんピッチ（p/μm）と重量濃度（c:ここでは 0.01）の積の逆数により求められる。また、HTP ではらせん誘起材料の分子量の違いが考慮されないため、これを補正するためにモルらせん誘起力（MHTP）を次のように定義する²⁾。

$$\text{MHTP} = \text{HTP} \times \text{Md} \div 1000$$

ここで Md はらせん誘起材料の分子量であり、MHTP は全液晶混合物重量 1kg におけるらせん誘起材料のモル濃度あたりにおけるらせん誘起力を表している。また、誘起されたらせんの向きはコレステリルノナノエート (left handed: -) を用いた接触法によって決定した。

3. ナプロキセン誘導体のらせん誘起力

現在報告されているらせん誘起材料の構造は、ベンゼン環やシクロヘキサン環の 1, 4 位に結合した直線的な構造が多い。そこで、中心骨格となるベンゼン環にキラル部位を結合させ、コア部位の置換基の位置が異なるらせん誘起材料を合成し、それらのらせん誘起力と分子構造との相関性について調べた。キラル部位の出発物には比較的安価で入手が容易な光学活性体であるナプロキセン (Figure 1) を用い、コア部位にはヘキシルオキシ基もしくはベンジルオキシ基を持つフェノール誘導体を用いた。そして、キラル部位とコア部位をエステル結合もしくはエーテル結合させたらせん誘起材料について検討した。(Figure 2)

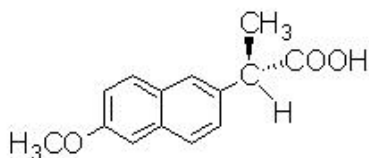


Figure 1 The structure of the (S) - (+) - **Naproxen**.

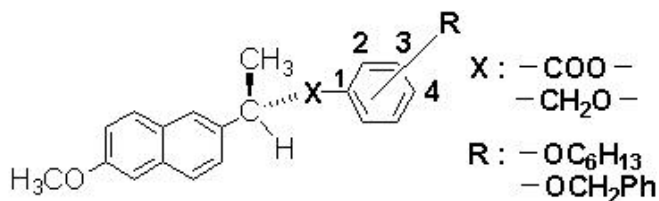


Figure 2 The structure of new chiral dopants.

らせん誘起力の測定結果を Table 1 に示す。ベンゼン環に対して1, 2位、1, 3位、1, 4位に置換した場合、それぞれにおいてらせん誘起力の大きさは顕著に変化し、エステル結合型では1, 4位に置換した場合に最も大きならせん誘起力を発現するが、エーテル結合型では1, 2位に置換した方が MHTP が大きくなることが分かった。

Table 1 The HTP and MHTP values of new chiral dopants derived from optically active **Naproxen**.

substituent (R)	Substituted position	HTP (μm^{-1})		MHTP ($\mu\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{kg}$)	
		X : -COO-	X : -CH ₂ O-	X : -COO-	X : -CH ₂ O-
OC₆H₁₃	1, 2	+ 2.55	+ 5.94	+ 1.05	- 2.33
	1, 3	+ 3.62	+ 1.99	+ 1.43	+ 0.78
	1, 4	- 9.60	- 4.62	- 3.67	- 1.81
OCH₂Ph	1, 2	- 3.18	- 11.45	- 1.31	- 4.58
	1, 3	+ 4.79	+ 3.00	+ 1.97	+ 1.20
	1, 4	- 8.56	- 6.76	- 3.53	- 2.70

Measurement method : Cano's wedge cell. Host L.C. : ZLI-1132 (Merck). Measurement temperature : r.t.

HTP = $(p \times c)^{-1} (\mu\text{m}^{-1})$. MHTP = HTP \times Md $\times 10^{-3} (\mu\text{m}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{kg})$.

p : Helical pitch (μm^{-1}). The weight ratio of the chiral dopant (c) : 0.01.

Md : Molecular weight of the chiral dopant.

4. 4,4,4-トリフルオロ-3-(4-メトキシフェニル)ブタン酸誘導体のらせん誘起力

トリフルオロメチル基は極めて強い極性をもっているため、これを不斉部位に用いることにより興味ある物性を示すことが期待される。キラルなトリフルオロメチル不斉化合物として TFMPBA³⁾を調製し、これを用いてらせん誘起材料を合成してそのらせん誘起力を評価した (Figure 3, 4)。

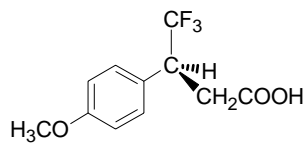


Figure 3 The structure of (S)-(+)-**TFMPBA**.

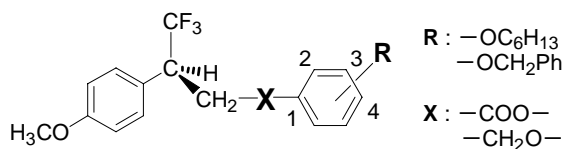


Figure 4 The structures of new chiral dopants.

らせん誘起力の測定結果を Table 2 に示す。置換位置によって MHTP の大小関係は変化し、エステル結合型らせん誘起材料では 1,4 位置換体 > 1,2 位置換体 > 1,3 位置換体であり、エーテル結合型らせん誘起材料では 1,4 位置換体 > 1,3 位置換体 > 1,2 位置換体であった。誘起されたらせんの向きは全てマイナスであった。**ナプロキセン**誘導体ではエーテル結合型らせん誘起材料において 1,2 位置換体が最も大きな MHTP を発現したが、**TFMPBA** 誘導体では常に 1,4 位置換体が最も大きな MHTP を発現した。また、

ナプロキセン誘導体では置換位置によって誘起されるらせんの向きが変化した、(S)-TFMPBA 誘導体では常にマイナスのらせんを誘起する事が分かった。

Table 2 The HTP and MHTP values of new chiral dopants derived from (S)-TFMPBA.

substituent (R)	substituted position	HTP (μm^{-1})		MHTP ($\mu\text{m}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{kg}$)	
		X : -COO-	X : -CH ₂ O-	X : -COO-	X : -CH ₂ O-
-OC ₆ H ₁₃	1, 2	- 4.96	- 3.61	- 2.10	- 1.48
	1, 3	- 1.63	- 8.06	- 0.69	- 3.30
	1, 4	- 8.83	- 18.0	- 3.74	- 7.36
-OCH ₂ Ph	1, 2	- 6.42	- 4.55	- 2.76	- 1.89
	1, 3	- 0.87	- 6.72	- 0.37	- 2.80
	1, 4	- 9.42	- 18.4	- 4.05	- 7.67

Measurement method : Cano's wedge cell. Host L.C. : ZLI-1132 (Merck) . Measurement temperature : r.t.
 $\text{HTP} = (p \times c)^{-1} (\mu\text{m}^{-1})$. $\text{MHTP} = \text{HTP} \times \text{Md} \times 10^{-3} (\mu\text{m}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{kg})$. p : Helical pitch (μm^{-1}).
 The weight ratio of the chiral dopant (c) : 0.01. Md : Molecular weight of the chiral dopant.

5. 光学活性 *trans*-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸誘導体のらせん誘起力

光学活性 *trans*-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物からネマチック液晶用らせん誘起材料を合成し、そのらせん誘起力を検討した。(1*R*, 2*R*)-シクロヘキサンジカルボン酸無水物にアルコールを作用させてモノエステル体を得た。ついでさらにエステル化してジエステル体(**1**~**3**)を合成した。また、(1*R*, 2*R*)-シクロヘキサンジカルボン酸無水物とベンゼンまたはヘキシルオキシベンゼンとを反応させ、その後さらにエステル化してケトンエステル体(**4**~**6**)を合成した(Figure 5)。結果を Table 3 に示す。

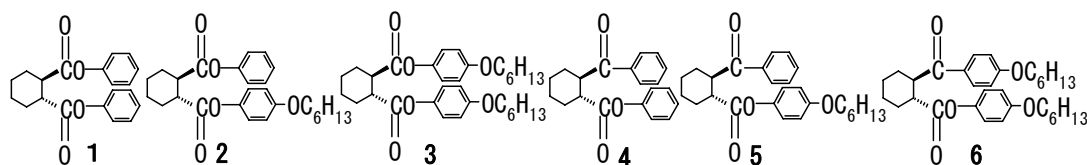


Figure 5 New chiral dopants derived from (1*R*, 2*R*)-cyclohexane dicarboxylic acid.

Table 3 The HTP and MHTP values of new chiral dopants.

compounds	HTP (μm^{-1})	MHTP ($\mu\text{m}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{kg}$)	$[\alpha]_D$ (°)
1	+16	+5.2	-37.2
2	+8.7	+3.7	-37.5
3	-1.7	-0.87	-43.1
4	-11	-3.2	-9.6
5	-13	-5.4	-1.7
6	-5.4	-2.7	18.0

シクロヘキサン環に対する2つの置換基の構造を変化させると、らせん誘起力は顕著に変化することが分かった。特に、置換基の末端鎖によりらせん誘起力は大きく変化した。これまでの研究では、らせん誘

起材料の末端鎖の影響は主にホストとなる液晶への溶解性が主なものと考えられてきたが、今回の結果は、分子の構造によってはらせん誘起力に対しても大きな寄与をしていることを示唆していると考えられる。

ジエステル体(1~3)のらせん誘起力は $1 > 2 > 3$ の順であり、置換基にアルコキシ鎖がない方が大きくならせん誘起力を示した。ケトンエステル体(4~6)では、アルコキシ鎖のない **4** よりエステル結合側のフェニル基にアルコキシ鎖のついた **5** の方が大きくならせん誘起力を示したが、ケトン結合側のフェニル基にもアルコキシ鎖がついた化合物 **6** は **4** よりも小さくならせん誘起力を示した。

らせん誘起力と旋光度の関係についても検討したが、はっきりとした相関性を確認することはできなかった。

6. まとめ

各種光学活性化合物を合成してそのらせん誘起力を評価した。光学活性部位の構造、コアとの結合様式および結合位置、末端アルキル鎖長などによりらせん誘起力は大きく変化することが確かめられた。今後、らせん誘起材料の分子構造とらせん誘起力との関係をさらに詳細に検討し、液晶場におけるキラルな分子の相互作用についての研究を進める予定である。

7. 引用

- 1) R. Cano, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **91**, 20(1968).
- 2) Y. Aoki, S. Nomoto, T. Hirose, H. Nohira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **346**, 35(2000).
- 3) Y. Aoki and H. Nohira, *Liquid Crystals*, **18**(2), 197-205(1995).