



| | |
|------------------|---|
| Title | 面不斉型光応答性キラル添加剤 |
| Author(s) | 玉置, 信之; Tamaoki, Nobuyuki |
| Citation | 液晶 : 日本液晶学会誌, 14(1), 32-38 |
| Issue Date | 2010-01-25 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/44665 |
| Type | journal article |
| File Information | ekisho.pdf |





面不斉型光応答性キラル添加剤

玉置信之*

面不斉を示す新しいキラル添加剤として、アゾベンゼンを主骨格に含む単環型またはビスシクロ型大環状化合物を合成した。得られた化合物のラセミ体は、キラルカラムにより鏡像異性体に分割でき、市販のネマチック液晶に対して十分な相溶性を示した。単環型化合物は、十分大きなねじり力と光反応前後における大きなねじり力の変化を示し、光反応により、液晶の反射色を可視域の広い領域で変化させることができた。一方、ビスシクロ型化合物は、光反応前後でねじりの向きが逆転が起こった。今回の面不斉光応答性キラル添加剤では光応答性部位が不斉を発現するための構成要素となっているため、大きなねじり力の変化やねじりの向きが逆転が起こったと考えられる。

キーワード：キラリティー、アゾベンゼン、コレステリック液晶、大環状化合物

1. はじめに

コレステリック液晶(キラルネマチック液晶)は、らせん状分子配列に基づく波長選択的な円偏光の反射を示す。この波長選択的な反射は、人の眼にとっては色として認識されるため、液晶の発見当初から多くの関心が集まり、さまざまな応用が提案されてきた。最も単純な応用は、色で識別するセンサーである。液晶の色が温度やわずかな有機物質の混入によって変化することを利用して、温度センサー¹⁾やガスセンサー²⁾としての応用がなされてきた。近年では、電場による色変化を利用したカラー表示への応用も実現されている^{3),4)}。液晶自身が色を呈するため、カラーフィルターやバックライトを用いないカラー表示が可能である。また、コレステリック液晶の一次元フォトニック結晶としての特性をミラーレスレーザーへ応用しようという機運がある。さまざまな刺激で分子配列のらせん周期が変化する特性は、発信波長を変化させる波長可変レーザーの実現を容易にする^{5),6)}。光学フィルターとしても、円偏光を反射する特性を利用した液晶表示素子用の輝度向上フィルムとして実用化されている⁷⁾。光学応用ばかりではない。オランダのFeringaらは、光応答性コレステリック液晶上でガラスロッドを光反応のみで回転させることに成功している⁸⁾。1ナノメートル程度しかない添加剤分子の光反応による構造変化が、液晶分子によるマイクロサイズの分子配列構造を回転させ、結果的に液晶上のミク

ロサイズのガラスロッドを回転させるのである。すなわち、コレステリック液晶は、光エネルギーを回転運動に変換する分子機械のメディアにもなりえる。

コレステリック液晶は、ネマチック液晶にキラル添加剤を加えることで得られる⁹⁾。キラル添加剤には、ホストとなるネマチック液晶に対する相溶性と十分なねじり力が要求される。ねじり力が大きければ、より少量の添加で液晶分子配列の強いねじれ、すなわち短いらせん周期が達成される。ねじり力を発現させるには分子のキラリティーが必須である。分子のキラリティーを発現する要因は、不斉中心、不斉軸、不斉面、ヘリシティーに分類できるが、これまで合成されてきたキラル添加剤の多くは、中心不斉や軸不斉を持つものがほとんどで⁹⁾、著者が知りうる限りでは面不斉を有するものとしては、フェロセン骨格¹⁰⁾または[2.2]パラシクロファン骨格¹¹⁾を有するもの数種類が知られているのみであった。

われわれは、新しい面不斉型キラル添加剤としてアゾベンゼン部位を主骨格に含む大環状化合物を合成した。アゾベンゼンは光異性化反応を示すため、ねじり力を可逆的に変えうるという特徴を有する。本稿では、その面不斉型キラル添加剤の分子設計指針、合成、キラル添加剤としての特性、光反応によるねじり力の大きさおよび符号の変化について解説する。

2. コレステリック液晶の波長選択反射とその光制御

コレステリック液晶は、液晶分子自身もしくは添加剤に不斉構造を有するネマチック液晶である。この分子構造のキラリティーが分子配列のキラリティーを誘起する。すなわち、コレステリック液晶では分子の長軸はお互いに平行

* Nobuyuki TAMAOKI
北海道大学電子科学研究所・教授
北海道札幌市北区北20条西10丁目(〒001-0020)
E-mail: tamaoki@es.hokudai.ac.jp
2009.11.13 受理

ではなく若干ねじれ、結果的にらせん周期構造を取る。この分子のらせん周期構造は、コレステリック液晶が示す興味深い光学特性である大きな旋光度や一方の円偏光の波長選択的な反射の原因である。らせん周期が p である右巻きコレステリック液晶は、らせん軸と平行に入射された光の成分のうち、波長 $\lambda = np$ を満足する右円偏光成分のみを反射する。ここで、 n は液晶の平均の屈折率である。同様に左巻きコレステリック液晶は、前記の関係式を満足する左円偏光成分のみを反射する。らせん周期 p は、不斉構造を有する液晶やキラル添加剤の分子構造によって異なる。

キラル添加剤によって液晶がコレステリック相を発現した場合、その分子配列のらせん周期 p の逆数は、以下の式で示されるとおりキラル添加剤の濃度 C_w に比例する。ここで、得られる比例定数 β はねじり力と呼ばれ、添加剤(正確には添加剤とホストであるネマチック液晶の組合せ)に固有の値である。もし、キラル添加剤が光反応性を示し、光反応で分子構造が変化するならば、光反応前後で添加剤のねじり力も変化し、結果的に液晶相のらせん周期が変化することになる。特に、光反応が可逆的に起こる場合には(フォトクロミズム)、液晶のらせん周期を光で可逆的に制御できることになる。

$$p^{-1} = \beta C_w$$

これまで、さまざまな光応答性キラル添加剤が合成されてきた。キラル部位と光応答性部位を分子内に含む化合物である。光応答性キラル添加剤の最も重要な性能は、ねじり力の大きさと光反応前後でのねじり力の変化の大きさである。いずれも大きいほど有効である。また、ねじり力には、右巻きと左巻き(または正負)があるため、光反応によってねじり力の符号が変化する場合は特に興味深い。分子設計をするうえで考慮しなくてはならない点は、光反応部位の構造変化がキラル部位の構造にいかほど大きな変化をもたらすかである。したがって、光反応部位とキラル部位が近接しているか、より望ましくは一体となっていることが必要である。不斉の構造からこれまでに知られている光応答性キラル添加剤を分類すると、中心不斉型、軸不斉型、ヘリカル不斉型に分類できる。一般に、中心不斉型¹²⁾と軸不斉型¹³⁾では、キラル部位と光応答性部位は単一分子内に存在したとしてもお互いに独立に存在しており、光反応に伴うねじり力の変化の大きさは限定的である。一方で、ヘリカル不斉型では、キラル部位と光応答性部位をかき高いオレフィンで構築することで一体化できる。最近になって、このような分子設計で光反応前後で非常に大きなねじり力の変化とねじり力の符号の変化が実現されている¹⁴⁾。

不斉のタイプにはもう一つ、面不斉がある。液晶へのキ

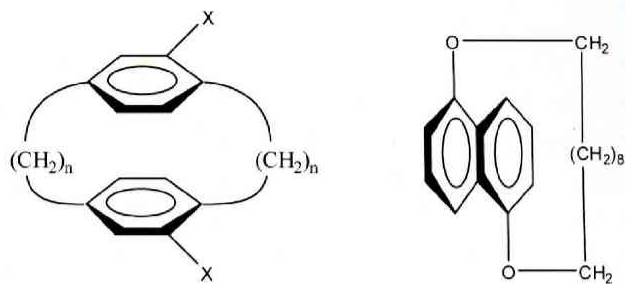


Fig.1 典型的な面不斉化合物

ラル添加剤としては、面不斉の化合物は数種類が知られているのみで、光応答性キラル添加剤に面不斉を利用した研究はまったくなかった。今回、新規に環状アゾベンゼンに面不斉の性質を付与できる化合物を設計、合成し、この化合物が光応答性キラル添加剤として有効であることを見出した。

3. 単環型アゾベンゼン誘導体^{15),16)}

面不斉によって鏡像異性体を有する化合物の典型的な例は、Fig.1のように置換されたベンゼン環やナフタレン環を含むシクロファン(またはアンサ化合物)である。その際、環が十分小さく、芳香環が環を形成する結合を軸に対して自由回転できないことが、面不斉の必要条件となる。

われわれは、このような面不斉化合物に、液晶に対する溶解性と光応答性を持たせるために、環を形成するアルキレン鎖の一部にアゾベンゼンを導入することを考えた。アゾベンゼンは、光によって可逆的にシス-トランス異性化反応を起こす典型的な化合物で、また、液晶のメソゲンとなりうることも知られており、液晶に対しては溶解性が高いと考えられる。面不斉による二つの鏡像異性体は、自由回転できない芳香環を含む面に対して、環を形成する鎖が上にくるか下にくるかで区別される。すなわち、アゾベンゼンを鎖内に含む化合物の面不斉は、芳香環とアゾベンゼンの相対的な位置で決まることになり、まさしく光応答性部位であるアゾベンゼンが面不斉発現のための構成部位として使われていることになる。

われわれは、Fig.2の一般式に示すように、芳香環部位を1,5-置換または2,6-置換ナフタレンとして、スペーサー長とアゾベンゼン部位への置換位置を変えた種々の環状アゾベンゼンを設計し、合成を行った。その結果、芳香環部位を1,5-置換ナフタレン、アゾベンゼン部への置換位置を3,3'位とし、スペーサーとしてオキシエチレン(-O-CH₂-CH₂-)を有する化合物1とジオキシエチレン(-O-CH₂-CH₂-O-)を有する化合物2で鏡像異性体が安定であることが判明した。

これらの環状アゾベンゼンは、まず相当するジニトロ化

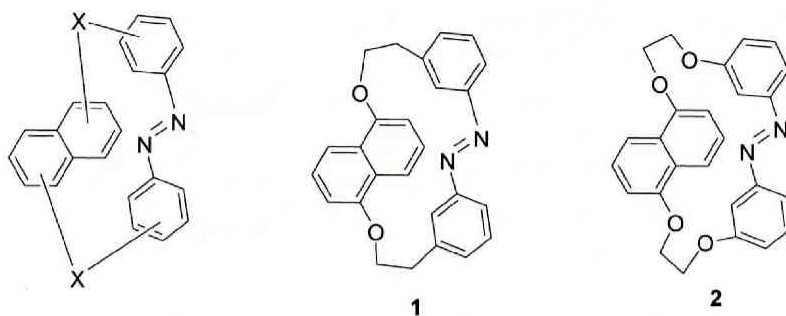


Fig.2 アゾベンゼンとナフタレンを含む大環状化合物(左は一般式)

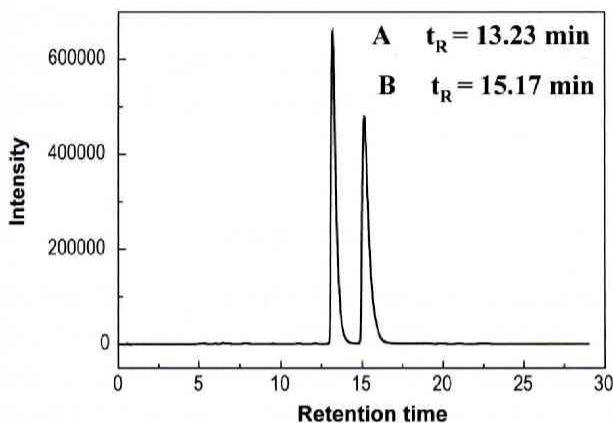


Fig.3 化合物1(ラセミ体)のキラルカラムを用いた HPLC プロファイル

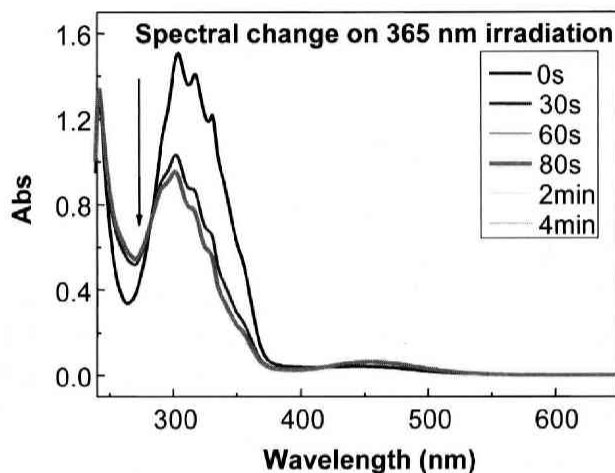


Fig.5 化合物1の366 nm 光照射による吸収スペクトル変化

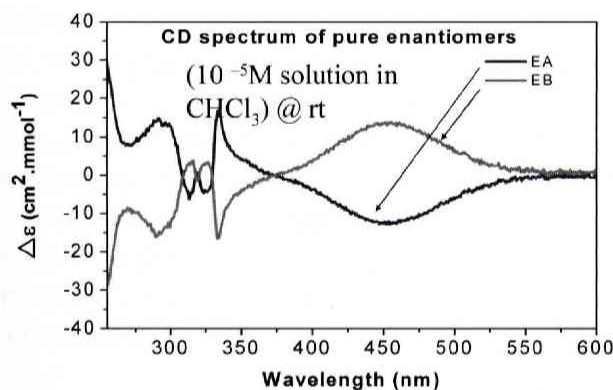


Fig.4 光学分割された化合物1の各鏡像異性体の CD スペクトル

化合物を合成し、これをテトラヒドロフラン中、水素化アルミニウムリチウムで還元することで得られた。鏡像異性体の確認はキラルカラムを用いた HPLC で行った。また、補助的に NMR による確認も行った。

Fig.3 に、化合物1のキラルカラムを用いたときの HPLC プロファイルを示す。通常のカラムでは1本のピークを示すサンプルが、キラルカラムでは積分値が1:

1の2本のピークを示した。これらをそれぞれ分取して円二色性(CD)スペクトルを測定すると、お互いに鏡像となるスペクトルを与え、これらが鏡像異性体であることがわかった(Fig.4)。TD-DFT 計算によって、トランス体の各鏡像異性体の最安定化構造に対して予測される CD スペクトルと、実験で得られた CD スペクトルを比較することで、最初に現れる鏡像異性体 EA が R 体であると考察された。

化合物1のシス体は光照射によって生成する。Fig.5, 6 にそれぞれ366 nm 光、または436 nm 光を照射したときの紫外可視吸収スペクトル変化を示す。トランス体のラセミ体に366 nm 光または436 nm 光を照射して得られるトランス体とシス体の混合物をキラルカラムで分析すると、トランス体の鏡像異性体に帰属できる2本のピークの他に、より展開速度が遅い成分が二つ、明確に分離されて観察された。また、キラルカラムで光学分割された鏡像異性体に光照射した場合には、前に観察された展開速度が遅い成分のうち的一方のみが見られることから、光照射によって現れる二つの成分はシス体の鏡像異性体と帰属できる。重要な点は、光学分割した鏡像異性体から出発して366

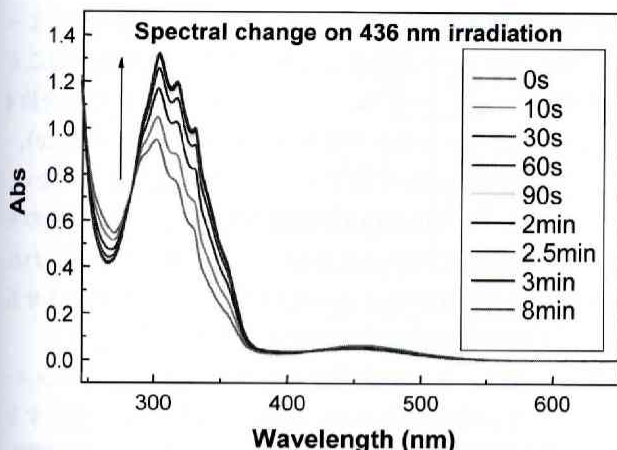


Fig.6 化合物1の436 nm 照射による吸収スペクトル変化

nm 光と 436 nm 光を繰り返し照射しても、一方の鏡像異性体のトランス-シス比が変化するのみで、決してもう一方の鏡像異性体のトランス体またはシス体が生成しない点である。すなわち、化合物1では、トランス体のみならずシス体においてもラセミ化反応は起こらなかった。HPLCによる実験で 366 nm, 436 nm 光下での光定常状態におけるトランス：シス比はそれぞれ、41：59 と 87：13 と決定できた。

一方で、化合物2では、1と同様にトランス体ではキラルカラムを用いる HPLC により鏡像異性体を分割できるものの、照射によって得られたシス体ではキラルカラムによる HPLC で1種類の成分のみが観察された。さらに、光学分割された一方の鏡像異性体に 366 nm 照射を行ってシス体リッチとし、続いて 436 nm 光を照射すると、最初に存在しなかったトランス体のもう一方の鏡像異性体が 1：1 で生成することがわかった。すなわち、シス体ではラセミ化反応が起こり、熱的にはラセミ化反応を起こさないトランス体では、光化学的に生成するシス体を経由して

ラセミ化が起こることがわかった。

化合物2では、アゾベンゼン部位が剛直で伸びきったトランス構造であるとき、ナフタレンが回転するために必要なスペースがないのに対して、アゾベンゼン部位が折れ曲がったシス体では、アゾベンゼン部位とナフタレン部位の間に、十分な空間ができナフタレンが回転できると考えられる。一方、1では、酸素二つ分だけ、環のサイズが小さいためにトランス体、シス体の両方でナフタレンの回転が抑制されていると考えられる。

面不斉化合物1のキラル添加剤としての特性およびその光応答性を評価するために、各鏡像異性体を市販のネマチック液晶に添加し、照射前後のねじり力を Cano-wedge 法によって求めた。観察されるストライプの幅は、セル中で 366 nm を照射すると広くなり、続けて 436 nm 光を照射することで再び幅は縮まった。この結果は、シス体がトランス体よりも小さなねじり力を有することを示している。Table 1 に、照射前、366 nm 照射後、436 nm 照射後のねじり力を示す。ホスト液晶によってねじり力は異なっており、ビフェニル型のネマチック液晶である 5CB やフェニルシクロヘキシル型の ZLI-1132 中では、トランス体でそれぞれ 43 と 40 μm^{-1} と大きなねじり力を示し、また、366 nm 照射によりねじり力は ZLI-1132 中で 30% 変化した。

化合物1をホスト液晶 ZLI-1132 に 12 wt% 添加した液晶フィルム(グランジャン配向)は 420 nm 付近にコレステリック構造に基づく反射バンドを示し、青色を呈した。366 nm 照射とともに反射バンドは連続的に長波長側へシフトし、550 nm 光を反射する緑色を経由して 620 nm 光を反射する赤色まで変化した。そこから 436 nm 光を照射することで逆に反射バンドは短波長シフトし、520 nm 光を反射する青緑まで戻った。また、本フィルムは暗所で熱異性化させることで 420 nm を反射する初期の膜に戻っ

Table 1 化合物1の照射前後でのねじり力

| キラル添加剤 | ホスト液晶 | β (μm^{-1}) | | | $\Delta\beta$ [%] ^a |
|---------------------|----------|--------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|
| | | 照射前 | PSS _(366nm) | PSS _(436nm) | |
| (R)E-1 | 5 CB | +43 | +36 | +40 | 16 |
| | ZLI-1132 | +40 | +28 | +36 | 30 |
| | DON-103 | +16 | +19 | +17 | 19 |
| (S)E-1 | 5 CB | -43 | -36 | -40 | 16 |
| | ZLI-1132 | -40 | -28 | -36 | 30 |
| | DON-103 | -16 | -19 | -17 | 19 |
| (R)Z-1 ^b | 5 CB | +31 | | | |
| | ZLI-1132 | +20 | | | |
| | DON-103 | +21 | | | |

^a 照射前に対する PSS_(366nm) までの β 値の変化の割合。

^b 計算によって求めた Z-1 が 100% のときの β 値。

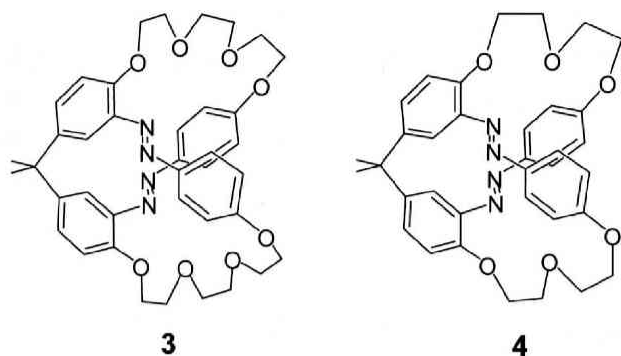


Fig.7 化合物 3, 4 の構造

た。すなわち、光照射によりほぼ可視全域の波長領域でコレステリック反射バンドの位置を制御することに成功した。

4. ビシクロ型アゾベンゼン誘導体^{17),18)}

前項では、面不斉を示す単環型アゾベンゼン誘導体をキラル添加剤として用いることで、可視域に選択反射を示すキラルネマチック液晶を誘起し、選択反射波長を可逆的に制御できることを示した。一方で、ねじり力の大きさだけでなく、ねじりの向き(右巻き、左巻き)を変化させる光応答性キラル添加剤は、さらに興味を持たれるが、その例はあまり多くない。

われわれは、光異性化反応によって初めてラセミ化反応を起こす化合物を探求する過程で、化合物 3 と 4 を合成し、光異性化挙動や光ラセミ化反応を報告している (Fig. 7)。化合物 3, 4 は、ビシクロ構造を有する大環状化合物であり、それぞれの環にアゾベンゼン部位を一つ含む。これらの化合物は不斉中心を持たないが、環の裏返りが起こらなければ面不斉のためにキラルになる。実際は、化合物 3 についてはアゾベンゼン部位が二つともトランスである

場合には鏡像異性体が安定であるが、光異性化反応によって生成するシス-シス体では容易にラセミ化反応が起こることがわかった。一方で、エーテル鎖を短くした化合物 4 では、トランス-トランス体(tt)、トランス-シス体(tc)、シス-シス体(cc)のいずれでもラセミ化反応が起こらない。したがって、この化合物 4 の鏡像異性体は、光応答性のキラル添加剤として用いることができると期待できる。われわれは、化合物 4 が光によってねじりの向きを逆転させる珍しい光応答性キラル添加剤になることを見出した。

化合物 4 は、他のアゾベンゼン同様に熱的にトランス-トランス体が安定であるが、366 nm の紫外線を照射するとトランス-シス体を経てシス-シス体へ変化する。また、そこから熱的に、もしくは 436 nm の青色光を照射することでトランス-トランス体が多い状態に戻すことができる。366 nm, 436 nm 光下での光定常状態での各異性体の存在割合は、それぞれ、tt : tc : cc = 1 : 12 : 87 (366 nm) または = 23 : 47 : 30 (436 nm) であった。熱的な処理で tt が 100% の状態に戻すことができる。tt と、光反応後に単離した cc の単結晶をつくり、X 線結晶構造解析により結晶構造を求めた (Fig. 8)。化合物 4 では、環を構成するエチレングリコール鎖が短いために、2,2-ジフェニルプロピレン部を中心とした裏返りの分子内運動が、tt と cc の両構造において困難であることが結晶構造からも推察される。

化合物 4 の光学分割は、キラルカラムを用いる HPLC により可能である。光学分割された各鏡像異性体を 3 種類のネマチック液晶に添加して、光照射前(tt が 100%)、366 nm 光定常状態(PSS_{UV})、436 nm 光定常状態(PSS_{VIS})の 3 状態でのねじり力を測定した結果を Table 2 に示す。ねじりの方向は、カラーシフト法と接触法の両方で確認した。興味深い点は、シアノビフェニル(もしくはシアノフェニルヘキシル)系のネマチック液晶である 5CB と ZLI-1132 では、ねじり力の符号が光照射前後で逆転して

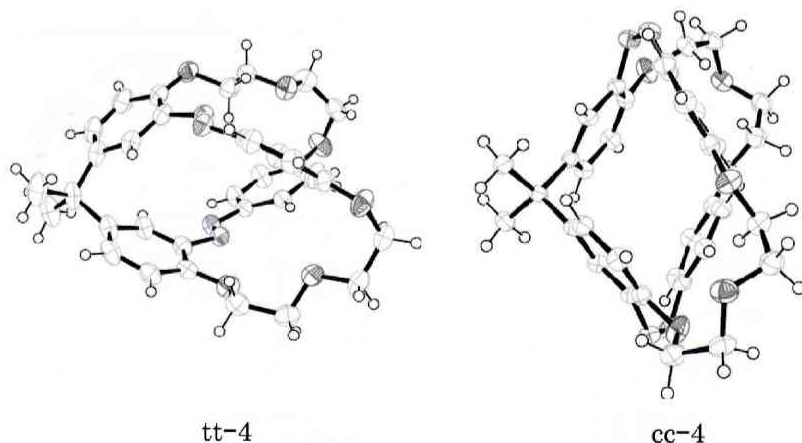


Fig.8 化合物 4 の幾何異性体 tt と cc の結晶構造

Table 2 化合物4の光照射前後でのねじり力

| キラル添加剤 | ホスト液晶 | β (μm^{-1}) | | | $\Delta\beta$ [%] ^a |
|---------|----------|--------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|
| | | 照射前 | PSS _(366nm) | PSS _(436nm) | |
| (R)EE-4 | 5 CB | -6 | +32 | +26 | 633 |
| | ZLI-1132 | -7 | +28 | +23 | 500 |
| | DON-103 | +5 | +37 | +28 | 640 |
| (S)EE-4 | 5 CB | +6 | -32 | -26 | 633 |
| | ZLI-1132 | +7 | -28 | -23 | 500 |
| | DON-103 | -5 | -37 | -28 | 640 |

^a 照射前に対する PSS_(366nm) までの β 値の変化の割合。

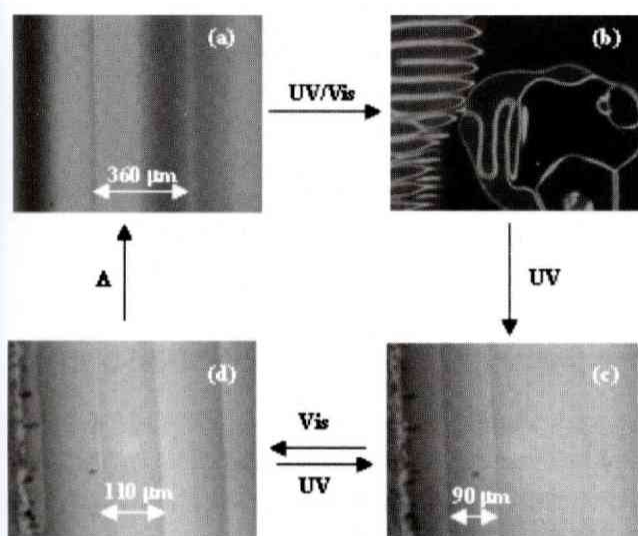


Fig.9 クサビセル中での ZLI-1132 試料の光照射前後での顕微鏡観察(矢印で示した距離は各状態におけるストライプの間隔を表す)

いる点である。436 nm 光定常状態では 366 nm 光定常状態と比べて値は小さくなるものの、符号の逆転は見られなかった。これらのフィルムを暗所に放置して熱的に tt が 100%の状態とすると、初期と同じねじり力を示す状態へと回復した。R 体の化合物 4 を 1 wt% 添加した ZLI-1132 の試料について、クサビセル中での光照射前後での顕微鏡像を Fig.9 に示す。紫外線照射途中の (b) では周期構造が消えてネマチックとなっている様子がわかる。HPLC の結果から得られる 366 nm 光および 436 nm 光での光定常状態での tt, tc, cc の割合と、Table 2 に示した 366 nm 光および 436 nm 光での光定常状態でのホスト液晶 5 CB 中でのねじり力の結果から計算によって求めた純粋な異性体 R-tc と R-cc のねじり力は、それぞれ +57 と +22 であった。一方で、エステル系で長軸に対して直行する方向に双極子を有する DON-103 をホスト液晶とした場合には、光照射前後でねじり力の符号は変わらず、その絶対値が大きくなるのみであった。以上の結果より、光応答性キ

ラル添加剤と液晶分子が、双極子同士の相互作用でキラリティー情報の伝達を行っている可能性が示唆された。

5. まとめ

面不斉を有する光応答性キラル添加剤を初めて設計・合成した。合成した単環型またはビシクロ型大環状アゾベンゼンにおいて、大環状構造中の環の大きさを決めるスペーサー長を短くすることで、光異性化反応前後のいずれにおいてもラセミ化反応を起こさず、光応答キラル添加剤としての必要条件を満足する化合物を合成することができた。これらの化合物の光応答性キラル添加剤としての特性を調べた結果、単環型では、市販のシアノピフェニル(またはシアノヘキシルフェニル)型ネマチック液晶中で十分大きなねじり力と光反応前後の大きなねじり力変化が観察された。その結果、青、緑、赤の三原色の反射色を光反応によって制御できた。一方、ビシクロ型では、光反応前後でねじりの向きが逆転する現象が見られた。従来の中心不斉や軸不斉光応答性キラル添加剤では光反応部位と不斉部位が分離しているが、今回合成した面不斉光応答性キラル添加剤では光応答性部位が不斉を発現するための構成要素となって不斉部位と一体化しているため、大きなねじり力の変化やねじりの向きの逆転が起こったと考えられる。

参考文献

- 1) J.L. Ferguson : *Mol. Cryst.*, **1**, 309 (1966)
- 2) J.F. Erthal : *AD Report*, **AD-659**, 189 (1967)
- 3) J.L. West, R.B. Akins, J. Francl and J.W. Doane : *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1471 (1993)
- 4) N. Tamaoki : *Adv. Mater.*, **13**, 1135 (2001)
- 5) H. Finkelmann, S.T. Kim, A. Muñoz, P. Palffy-Muhoray, B. Taheri : *Adv. Mater.*, **13**, 1069 (2001)
- 6) S. Furumi and N. Tamaoki : *Adv. Mater.* (in press)
- 7) D.B. Taber and W.J. Gunning III : USP5731886 (1995)
- 8) R. Eelkema, M.M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B.S. Ramon, C.W.M. Bastiaansen, D.J. Broer and B.L. Feringa : *Nature*, **440**, 163 (2006)

- 9) S. Pieraccini, A. Ferrarini and G.P. Spada : *Chirality*, **20**, 749 (2008)
 - 10) T. Chuard, S.J. Cowling, M. Fernandez-Ciurleo, I. Jauslin, J.W. Goodby and R. Deschenaux : *Chem. Commun.*, 2109 (2000)
 - 11) E.L. Popova, V.I. Rozenberg, Z.A. Starikova, S. Keuber-Baumann, H.-S. Kitzerow and H. Hopf : *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3411 (2002)
 - 12) C. Ruslim and K. Ichimura : *Adv. Mater.*, **13**, 37 (2001)
 - 13) R.A. van Delden, T. Mecca, C. Rosini, B.L. Feringa : *Chem. Eur. J.*, **10**, 61 (2004)
 - 14) R.A. van Delden, N. Koumura, N. Harada and B.L. Feringa : *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **99**, 4945 (2002)
 - 15) M. Mathews and N. Tamaoki : *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11409 (2008)
 - 16) M.C. Basheer, Y. Oka, M. Mathews and N. Tamaoki : *Chem. Eur. J.* (in press)
 - 17) N. Tamaoki and M. Wada : *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6284 (2006)
 - 18) M. Mathews and N. Tamaoki : *Chem. Commun.*, 3609 (2009)
-