



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の逆転が起こった。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の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、液晶分子によるミクロン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

ロン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

