

# アキラル分子によるキラリティ増大に関する研究

## Study on amplification of chirality by achiral molecules

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

キラリティとは鏡に映した関係にありながら重ね合わせることができない関係である。現象自体は幾何学的な関係に過ぎないが、DNAをはじめ各種タンパク質などは全てキラリティな構造を持っており、キラリティは生命現象も司る重要な基本概念である。キラリティな性質により様々な物質はらせん構造をとり、らせん構造はキラリティな性質の本質であるとも言える。本研究では、キラリティの程度「キラリティ」を効率的に増幅する手法について基礎的な知見を得ることを目的として研究を行った。

一方、キラリティな構造を持つ液晶化合物は、液晶ディスプレイをはじめ産業的にも極めて重要な対象である。例えば、比較的多く用いられている液晶ディスプレイの基本方式はツイステッドネマチック(TN)型であり、ネマチック液晶にねじれ構造を誘起するためにキラリティな材料(キラリティドーパント)を添加している。特に最近では、極めて短いらせんピッチを実現させるために、大きならせん誘起力をもつキラリティドーパントが必要とされている。

申請者は、平成16年度のプロジェクト経費により、キラリティドーパントの研究を行う過程でアキラルな物質を添加することによってらせん誘起力が増大する現象を見いだした。らせん誘起力は、その物質のキラリティに起因する物性であるため、これを調べることによってキラリティの本質に迫れるのではないかと考えられる。本研究では、キラリティ増幅に関する現象を、らせん誘起力という視点から検討し、その方法論の基礎的なデータを得ることを目的としている。

本研究ではキラリティの増大について検討致した。まず、分子のコンフォメーションに起因するキラリティを制御して、キラリティがどのように分子全体に伝達されているかを調べた。概念図を figure 1 に示す。アキラルな分子だけではキラリティは発現しないが、これにキラリティな分子を化学結合させることによって、アキラル分子のコンフォメーションを変化させ、キラリティの増大を目指した。本研究では、キラリティなジカルボン酸とアキラルなジオールについて検討した。

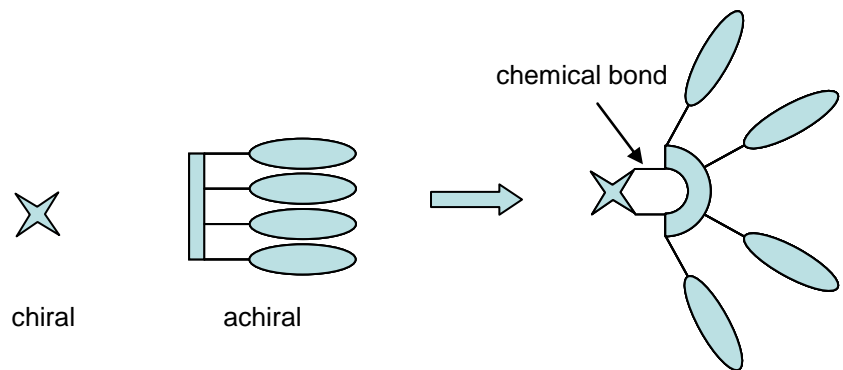


Figure 1 Amplification of chirality by achiral molecule.

本研究では、液晶媒質中におけるキラリティな分子の相互作用について検討を行った。具体的には、キラリティな相互作用に関する基礎研究として、キラリティな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、キラリティ化合物の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% 添加してキラリティネマチック液晶を調製した。くさび型セルにキラリティネマチ

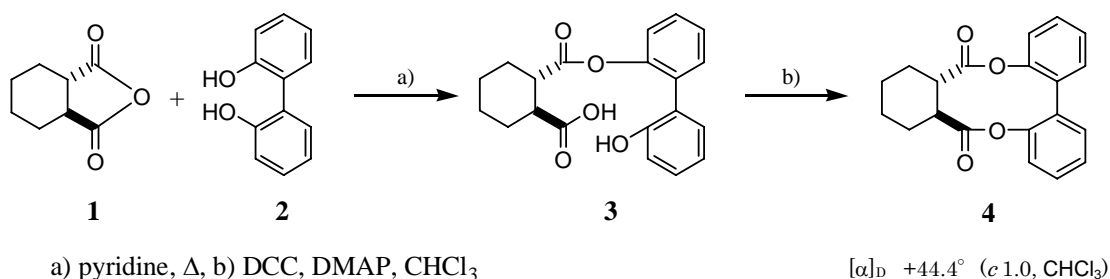
ック液晶を充填して静置することにより発現する欠陥線の幅から誘起されたらせんピッチを算出した (Cano 法<sup>1)</sup>)。らせん誘起力 (Helical twisting power: HTP) は、誘起されたらせんピッチ (p/μm) と重量濃度 (c:ここでは 0.01) の積の逆数により求められる。また、HTP ではらせん誘起材料の分子量の違いが考慮されないため、これを補正するためにモルらせん誘起力 (MHTP) を次のように定義する<sup>2)</sup>。

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

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。なお、HTP の重量濃度ではなく、モル濃度を用いた場合に求められるらせん誘起力をβ<sub>M</sub>という。

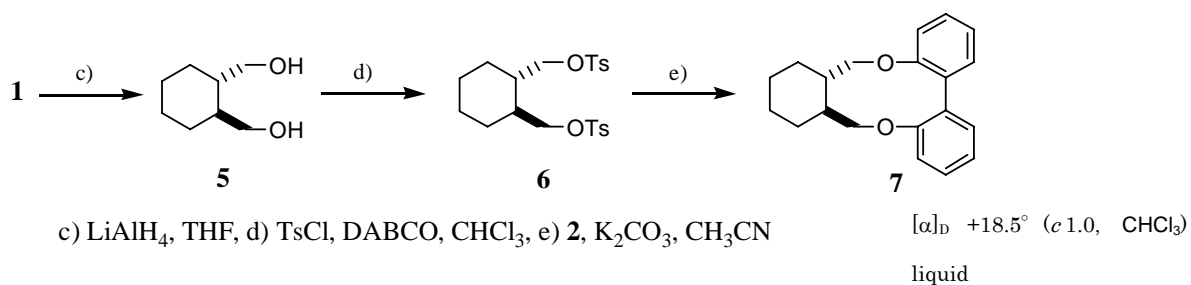
### 3. 結果と考察

(1*S*, 2*S*)-(-)-シクロヘキサンジカルボン酸無水物(**1**)と 2,2'-ビフェノール(**2**)を用いて、モノエステル体 (**3**) を合成し、**3** を分子内でエステル化することにより環状エステル体 (**4**) を合成した<sup>3)</sup>。



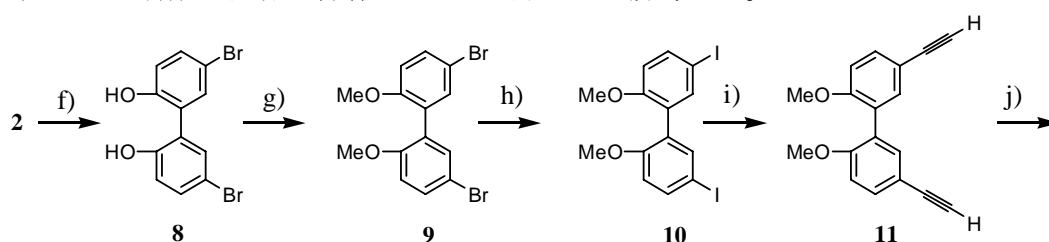
Scheme 1 Synthetic route of **4**.

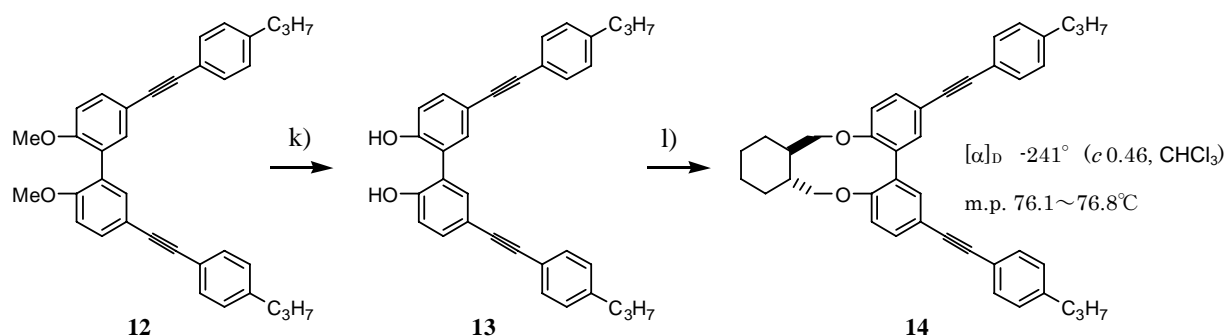
(1*S*, 2*S*)-(-)-シクロヘキサンジカルボン酸無水物 (**2**)を還元し、ジオール体(**5**)を合成した。次に**5**をトシル化し、得られた**6**と 2,2'-ビフェノール誘導体の Williamson エーテル合成により環状エーテル体(**7**)を合成した。



Scheme 2 Synthetic route of **7**.

2,2'-ビフェノール(**2**)をブロモ化して**8**とし、このヒドロキシル基をメトキシ化することにより保護したのち、ハロゲン交換を行い菌頭カップリングによりエチニル基を導入して**11**とした。再度、菌頭カップリングを行い、得られた**12**の脱保護を行うことにより**13**を合成した。これを先の**7**の合成と同様な操作により目的物**14**に誘導した。





f) Br<sub>2</sub> / CHCl<sub>3</sub>, g) CH<sub>3</sub>I, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / dry CH<sub>3</sub>CN, h) KI, CuI / HMPA, i) 1) HCCSiMe<sub>3</sub>, (PPh<sub>3</sub>)PdCl<sub>2</sub>, CuI / dry (i-Pr)<sub>2</sub>NH, 2) 1M KOH aq. / MeOH-THF(2:1 v/v), j) I-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pd / dry DMF-dry NEt<sub>3</sub>(5:1 v/v), k) BBr<sub>3</sub> / dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, l) **6**, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN

### Scheme 3 Synthetic route of **14**.

らせん誘起力の測定結果を table 1 に示す。ここで、MHTP と β<sub>M</sub> はらせん誘起材料の分子量を考慮したらせん誘起力である。

Table 1. HTP, MHTP, β<sub>M</sub> values of the chiral dopants.

chiral dopant	HTP (μm <sup>-1</sup> )	MHTP (μm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> kg)	β <sub>M</sub> (μm <sup>-1</sup> )
<b>4</b>	6.7	2.2	8.2
<b>7</b>	7.2	2.1	8.0
<b>14</b>	15.5	8.98	34.0

Measurement method : Cano's wedge cell. Host L.C. : ZLI-1132 (Merck) . Measurement temperature : r.t.  
 HTP = (p × c)<sup>-1</sup> (μm<sup>-1</sup>). MHTP = HTP × Md × 10<sup>-3</sup> (μm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> kg). β<sub>M</sub> = (p × c × Mh ÷ Md)<sup>-1</sup> (μm<sup>-1</sup>).  
 p : Helical pitch (μm<sup>-1</sup>). The weight ratio of the chiral dopant (c) : 0.01.  
 Md : Molecular weight of the chiral dopant. Mh: Average molecular weight of host L.C.(Mh: 263.2)

合成したそれぞれの MHTP は、**4** : 2.2 μm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>kg、**7** : 2.1 μm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>kg、**14** : 8.98 μm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>kg となり、エステル体 (**4**) とエーテル体 (**7**) ではモルらせん誘起力にほとんど差がないことが分かった。分子のモデリング計算をしてみたところ、**4** と **7** では、ビフェニル部位のねじれ角に大きな違いがなく (おおよそ 50° 程度)、同じようなねじれ構造をとっていると考えられる。このことから、これらの化合物においては、主にビフェニル部位のキラリティによってらせん誘起力が発現していることが考えられる。ビフェニル部位を修飾した化合物 **14** において、MHTP が **7** に比べて 4 倍以上に増大していることから、これらの化合物のらせん誘起力はビフェニル部位の構造に大きく依存していることが予想される。らせん構造の情報を伝達するのは主にビフェニル部位であり、この部位と液晶分子との相互作用がより強くなることによって、らせん構造を誘起する力が増大すると考えられる。これらのことから、ビフェニル部位を効果的に修飾することによって、より大きならせん誘起力を発現させることが可能になると考えられる。すなわち、うまく分子設計されたアキラル分子に光学活性な分子を結合させることによって、分子のキラリティを効果的に増大させることが可能になることが確かめられた。

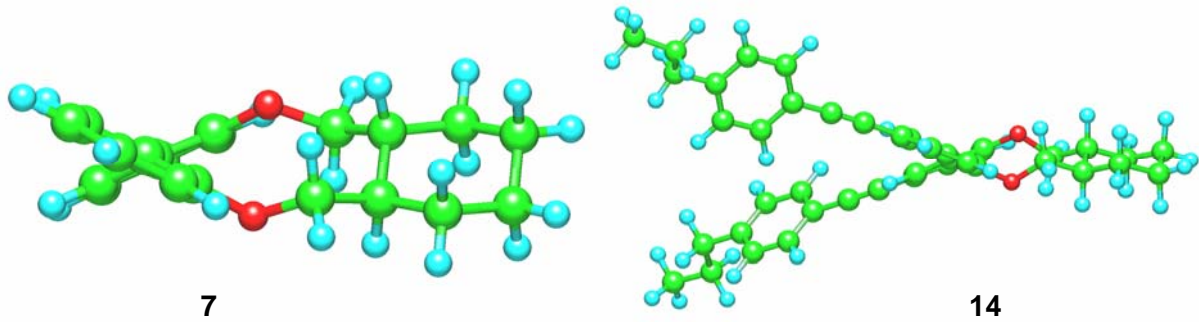


Figure 2 Modeling of **7** and **14**.

参考までに **7** と **14** のモデリング計算 (MOPAC の PM3 による) の結果を figure 2 に示す。ともにシクロヘキサン環のキラリ構造によってビフェニル部位はおよそ  $50^\circ$  ねじれている。**7** ではねじれ構造の広がりがほとんどないが、**14** ではねじれ構造が広がっている様子がわかる。このねじれ構造の広がりによって、らせん誘起力が増大したと考えられる。

## 6. まとめ

オルト位の立体障害が十分でないビフェニル化合物は、基本的にアキラリ化合物であり、キラリティを持っていない。しかしながら、光学活性なジカルボン酸もしくはその誘導体であるジオールと化学結合させた場合、光学活性なシクロヘキサン環部位のキラリティによりビフェニル部位の軸が固定され軸不斉が誘起される。今回、構造を工夫したビフェニル化合物を用いた場合には、大きなキラリティを発現することが確かめられた。今後、アキラリ化合物の構造をさらに検討することによって、より効果的なキラリティ増大について検討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) 青木, 池田, 廣瀬, 日本液晶学会討論会, **PB13**(講演予稿集 p315), (2005.9, 滋賀).