

遷移金属錯体による液晶のキラルドーピング

(北大院理) ○池田隆太, 宮島直美, 稲辺保

1. 緒言 キラル化合物をネマティック液晶にドーピングすると、液晶の配向方向が空間で連続的に変化し、巨視的な螺旋構造を持つキラルネマティック相が形成される。このように、螺旋超構造を誘起するような能力を Helical Twisting Power (HTP, ねじり力) という。HTP はドーピングにより誘起された螺旋超構造のピッチを測定することにより評価できる。また、これらの関係は HTP を β_M 、螺旋ピッチの逆数を p^{-1} 、ドーパントのモル分率を x として次のように定義されている。

$$\beta_M = \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x} \right)_{x \rightarrow 0}$$

x として、例えば 1 mol% のオーダーのドーパントを用いてもこの現象は起こる。つまり、液体並みの流動性を持った系において、1 個のキラル分子が数百の宿主液晶分子を巨視的に整列させることができるのである。我々はその分子のメカニズムに興味を持ち、HTP に関する研究の一環として、 $\Delta\Lambda$ キラリティーを示す 6 配位八面体型のルテニウム錯体ドーパントの研究を行っている。

2. ドーパントの設計 本研究においては図 1a に示すルテニウム錯体を採用した。ありふれたトリスキレート錯体 $[\text{Ru}(\text{L}_{\text{bla}})_3]$ の配位子を一つだけ L_{bac} で置換し、対称性を点群 C_2 まで低下させている点に特徴がある。棒状の backbone 配位子 L_{bac} は、ネマティック液晶中での配向を高め、側方に配置した blade 配位子は近隣の液晶分子の配向にねじりを誘起するものと考えられる。Nordio, Ferrarini による理論的アプローチを参照すると、ドーパントの「表面キラリティー」が重要なパラメータとして扱われており、 $[\text{Ru}(\text{L}_{\text{bla}})_2(\text{L}_{\text{bac}})]$ の場合に可能なモデルの単純化を行うと、 L_{bla} のかさ高さが HTP の向上につながることを期待される。

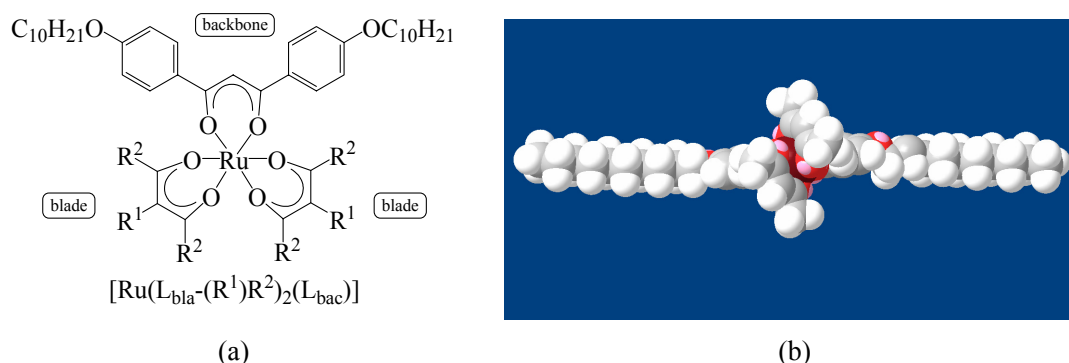


図 1 (a) 本研究で設計したルテニウム錯体ドーパントの構造。blade 配位子の置換基 R^1 , R^2 の構造を変化させる。(b) Δ - $[\text{Ru}(\text{L}_{\text{bla}}(\text{H})\text{Me})_2(\text{L}_{\text{bac}})]$ の space-filling model。(a) の構造を blade 配位子側から見たアングル、つまり C_2 軸に沿って見下ろした形で示されている。

3. 実験と結果・考察 現在までに合成・光学分割の完了した錯体ドーパントは $R^1 = H, R^2 = Me$ の錯体と $R^1 = H, R^2 = Et$ の錯体の2種類である。これらの錯体ドーパントの Δ 異性体と Λ 異性体各々に関し、それぞれ3種類の異なる濃度で MBBA へのドーピングを行い、Cano wedge を用いて螺旋ピッチを測定し HTP を評価した (図2, 表1)。また、CD 測定により螺旋掌性を直接測定した。

L_{bla} の端の置換基 R^2 をエチル基へと伸長させた結果は、予想に反して HTP の大幅な減少をもたらした。blade 全体の形状は少し「長く」なるものと期待したが、実際にはエチル基の回転により配向度が低下することが主因ではないかと考えられる。

L_{bla} のかさ高さのみならず、その剛直性が重要かもしれないと考え、 $R^2 = Ph$ の誘導体についても合成を試みた。しかし、これまでのところ、 $L_{bla} : L_{bac} = 2 : 1$ の目的錯体を選択的に得ることに成功しておらず、なお合成条件の検討を行っている。

次に、blade を「幅広く」することに着目し、 L_{bla} の中央の置換基 R^1 を H から Me へと変化させた。原形の acetylacetonate と異なり、 $R^2 (= Me)$ の回転も阻害される可能性があり、そのことが HTP にどのような影響を及ぼすかも興味を持たれる。現在、光学分割を試みており、HTP の結果は当日報告する予定である。

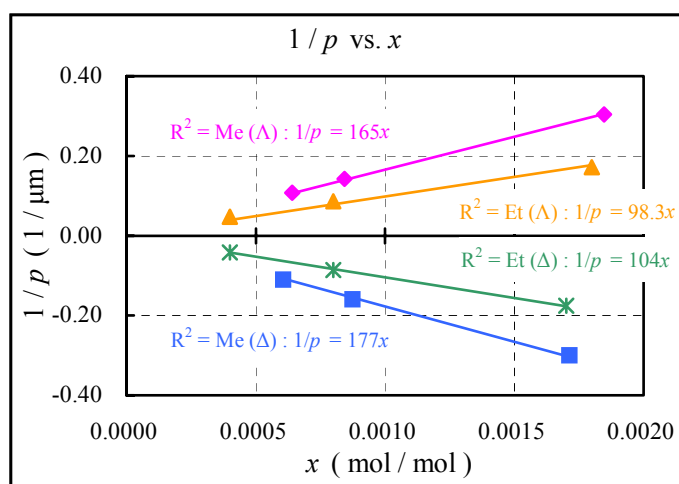


図2 ドーパントのモル分率 (x) に対する螺旋ピッチ (p) の逆数のプロット。¹⁾ $R^1 = H$ の例を示している。

表1 HTP (β_M) の値

R^1	R^2	$\beta_M / \mu\text{m}^{-1}$	
		Λ	Δ
H	Me	165	-177
H	Et	98.3	-104

置換基 R^2 が Me から Et に変化すると HTP は減少した。螺旋掌性はどちらも Δ -左巻き、 Λ -右巻きである。¹⁾

4. 謝辞 今回合成した錯体の $\Delta\Lambda$ 異性体の光学分割に関し、お茶の水女子大学理学部の山岸皓彦教授にご助力を頂きました。感謝致します。

1) 池田 他, 分子構造総合討論会 2006 講演番号 : 1P135