

## 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(図1)。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 Cano wedge 等を用いて測定することにより評価できる。これらの関係は HTP を  $\beta_M$  とし、次のように定義されている。

$$\beta_M = \left( \frac{\partial p^{-1}}{\partial x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (p^{-1}: \text{螺旋ピッチの逆数}, x: \text{ドーパントのモル分率})$$

$x$  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ホスト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。

本研究においては、図2に示すルテニウム錯体を設計・合成し、光学分割を行って HTP の評価を試み、HTP に対する blade 配位子のサイズ効果について検討した。この種の錯体は、液晶の配向ベクトル場に螺旋超構造を誘起する blade 配位子と、ホスト液晶に馴染む役割を果たす backbone 配位子を持つように設計されている。これまでに、blade 配位子として比較的小さな acetylacetonate (acac) を持ったルテニウム錯体ドーパントでも、典型的な室温液晶である MBBA 中で驚異的な HTP を示すことが分かっている。また螺旋掌性についても一般に、 $\Delta$ -M (左巻き螺旋),  $\Lambda$ -P (右巻き螺旋) であることが分かっている。<sup>1)</sup>

**2. ねじりの原理と理論モデルの概要** 今回設計したような 6 配位八面体型の錯体をネマティック液晶中へドーピングすると、錯体の backbone 配位子は液晶の配向を乱さないように、その長軸方向を配向ベクトルに揃えようとする。一方、この時 2 つの blade 配位子は、隣接する液晶の配向ベクトルに一定方向へのねじりを誘起する。これがドーピングによるキラルネマティック相形成の根源であると考えられる。

この blade 配位子の大きさが HTP に与える影響は、理論モデルから導出することができる。Nordio, Ferrarini による理論的なアプローチでは、HTP は次のように表現される。

$$\beta = \frac{N_A k_B T \varepsilon_{an}}{2\pi K_{22} V_m} \chi \quad (1)$$

$$\chi \approx \sqrt{\frac{2}{3}} Q_{xx} (S_{zz} - S_{xx}) \quad (2)$$

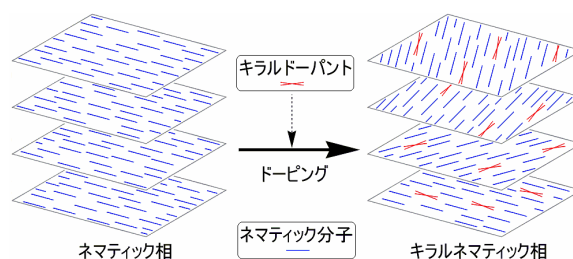


図1 キラルドーピングの模式図。ここでは、キラルネマティック相は上下方向に右巻きの螺旋超構造を形成している。

$$Q_{xx} = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} r_0^3 \quad (-; \Delta \text{異性体}, +; \Lambda \text{異性体}) \quad (3)$$

式(1)中の  $\varepsilon_{an}$ ,  $K_{22}$ ,  $v_m$  はホスト液晶に関するパラメータであり、肝心のドーパントのキラリティに関するパラメータは  $\chi$  である。 $\chi$  はドーパントの表面キラリティーテンソル  $Q$  の主値、および配向秩序テンソル  $S$  の主値からなるパラメータであるが、6 配位の遷移金属錯体は配位結合が直行系を成すことから、直行テンソルの各要素を扱う上で大変見通しの良いシステムとなっている。実際に、図 2b に示すように、点群  $C_2$  まで低対称化し、backbone 配位子の採用によって主軸に直行する配向を確保したとき、 $\chi$  は(2)式のように単純化できる。さらに、ここに残った主値  $Q_{xx}$  ( $x//C_2$ ) は、blade 配位子を一辺  $r_0$  の正方形パネルとしてモデル化したとき、体積の次元で効いてくることも示すことができる。(3)式)。ここに、blade 配位子を大きくすることが、HTP の増強をもたらすであろうと推測する根拠があるわけである。

**3. 実験と結果** 実際に用いる錯体ドーパントとして、上記理論式が適用できるような  $C_2$  対称の分子が必要である。今回はこの条件を満たす、ルテニウムを中心金属とした 6 配位八面体型混合キレート錯体を、次のような多段階合成を行い、調製した。まず、塩化ルテニウム(III)からトリス錯体  $[\text{Ru}(\text{L}_A\text{-R})_3]$  の合成を行った ( $\text{R} = \text{Me}$  以外)。次に、このトリス錯体に対し、選択的に 1 個の  $\beta$ -diketone 配位子を 2 個の acetonitrile (AN) 配位子に置換した  $[\text{Ru}(\text{L}_A\text{-R})_2(\text{AN})_2]\text{PF}_6$  中間体を合成した。これを経て、最後にこの AN 配位子を backbone 配位子 1,3-bis(4-*n*-decyloxyphenyl)-1,3-propanedionate ion と置換することで最終生成物を得た。各段階の副生成物はカラムクロマトグラフィーにより除去することができた。また、 $\text{R} = \text{Et}$  の錯体については、粘土カラムを用いることにより既に完全光学分割を達成している。

当日は各錯体ドーパントの合成の詳細、およびその HTP と blade 配位子のサイズ効果について発表する予定である。

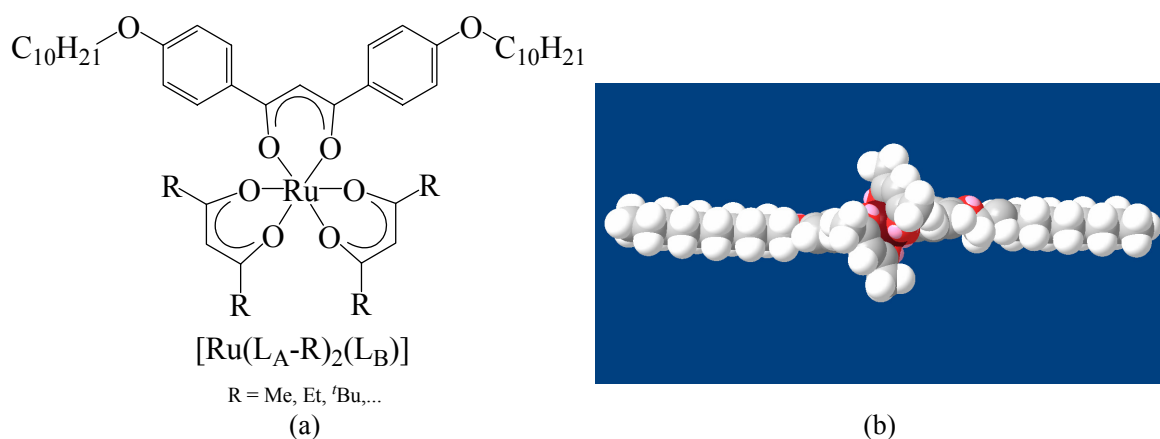


図 2 (a) 本研究で設計したルテニウム錯体ドーパントの構造。blade 配位子の置換基 R の構造を変えることにより、そのサイズを変化させる。(b)  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{L}_A\text{-Me})_2(\text{L}_B)]$  の space-filling model。(a) の構造を下側 (blade 配位子側) から見たアングル、つまり  $C_2$  軸に沿って見下ろした形で示されている。

**4. 謝辞** 今回合成した錯体の  $\Delta/\Lambda$  異性体の分割に関し、東京大学 大学院理学系研究科 地球惑星科学専攻 地球生命圏科学講座の山岸皓彦教授にご助力を頂きました。感謝致します。