

超分子としての液晶

Liquid Crystal as Supramolecule

小川昭二郎

Shojiro OGAWA

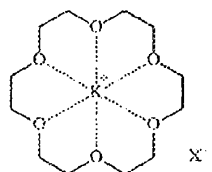
(お茶の水女子大学・人間文化研究科)

1. はじめに

我々の身の回りの物質は分子の集合体である場合が多いが、一般にはその集合体は分子自身の性質を保持する。従って、物質の性質を論じる場合、それを構成する分子の性質を論じることが普通である。最近、化学の分野で超分子という言葉を目にすることが多くなった。超分子とは何であろうか。もちろん、チョースゴイ分子という含みをもたせているであろうが、もともとフランスのJean-Marie Lehnによって提唱された Supramolecule の日本語訳である。

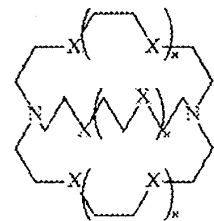
異なる分子間、あるいは分子とイオンとの間に相互作用が生じ、新しい分子集合体を形成して、各構成分子にはなかった新しい物性や機能を示すことがある。このような分子の組み合わせを超分子とよび、タンパク質のような生体高分子などを含めて、様々な複雑な分子の複雑な組み合わせにより、多様な機能を示すものが見出されつつある。

その発端はアメリカのデュボン社の C.J.Pedersen によるクラウンエーテルの発見であり、その後、Lehn による三次元的なクリプタンドの合成、アメリカの D.J.Cram による簡単な有機化合物（ゲスト分子）を取り込むことのできるホスト分子の合成へと続いている。この3人の業績に対して1987年に同時にノーベル賞が授与された。我々も以前よりささやかではあるが、ピリジン等の複素環芳香族を含む環状化合物が金属イオンを特異的に取り込むことを見つけているが、ノーベル賞は与えられていない。



18-クラウン-6-KX 錯体
出典：理化学辞典第5版

Pedersen によるクラウンエーテル

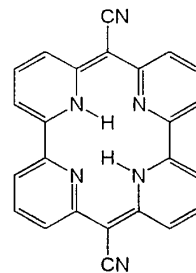


$X = O, S, CH_3, N$

$n = 0 \sim 2$

出典：理化学辞典第5版

Lehn によるクリプタンド



小川らによるマクロサイクル

J. Am. Chem. Soc., 106, 5760 (1984)

ここでは我々の研究に関連の深いいくつかの研究例を紹介するとともに、最近われわれが関心をもつに至った分子集合体を形成する（すなわち液晶性をもつ）キャリアによる金属イオンの輸送と関連して、超分子化学の分野に含まれる液晶について解説する。

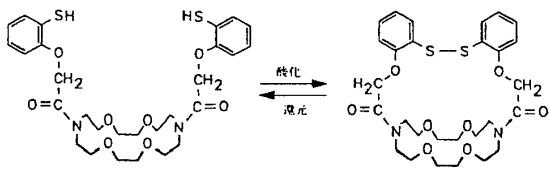
2. いくつかの超分子

超分子の機能として、特定のイオンや分子の認識、キラル認識、スイッチ機能、分子導線、触媒作用、古くから知られている界面活性剤、液晶化合物も集合体の特異性という点から超分子の分野に入れられている。

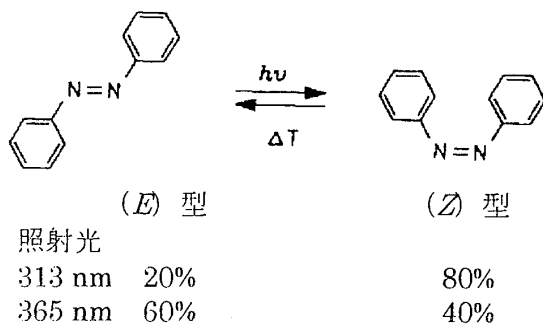
Pedersen がクラウンエーテルを発見した当時は、ゲストに対する高い親和性あるいは著しい選択性を示すホストが重要視されていた。最近では取り

込み作用や選択性を外部から制御できるスイッチ機能をもつホスト化合物に目が向けられている。我々が合成したマクロサイクル錯体の1つは溶媒により色が大きく変わるいわゆるカラースイッチング機能を示すが (J. Am. Chem. Soc., 122 (No.49), 12174(2000))、光や電気エネルギーによるスイッチング、pH 変化や酸化還元によるスイッチングなどが主なものである。

チオールとジスルフィドとの間の酸化還元は生化学的にも重要であるが、下図のような系は酸化還元によって環が開閉する。

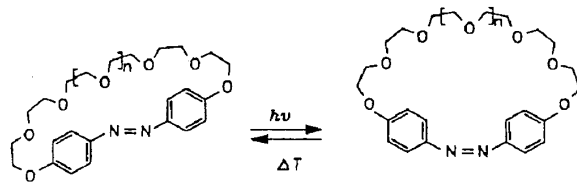


光によるスイッチングにはしばしばアゾベンゼンが利用されている。



上記のように異性体比は照射光の波長に依存する。(Z) 体は固体状態では比較的安定であるが、溶液中では熱反応により (E) 体に戻る。この場合、溶媒の極性が低いほど反応が速い。

アゾベンゼンがクラウンエーテルに導入された下記の化合物は 330~380 nm の光を照射すると 30 秒で (Z) 体が 70~80% 過剰となる。熱または光照射 ($\lambda > 460$ nm) により (E) 体 100% になる。(E) 体は錯形成をせず、(Z) 体のみがアルカリ金属イオンを取り込む all-or-nothing スイッチと呼ばれる。

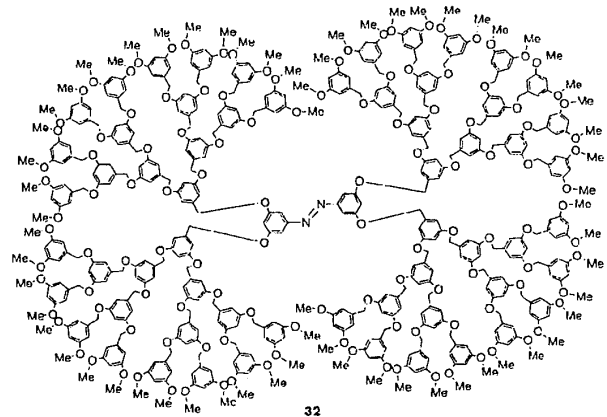


(E) 型 (Z) 型

(a: n=1; b: n=2; c: n=3)

(Shinkai et al., J. Am. Chem. Soc., 105, 1851 (1983))

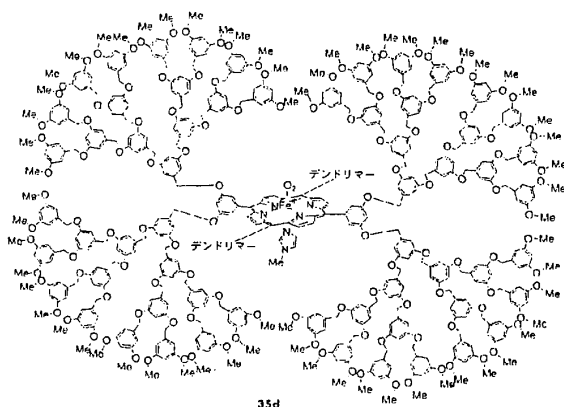
最近、樹木状高分子とも言える dendrimer の研究が盛んであり、興味深い超分子素材を提供している。研究対象として、光との相互作用、触媒作用、自己組織化などがある。ここでも光との相互作用を調べるためにアゾベンゼンを使ったものがあり、その異性化において興味深い結果を得ている。



32

1973 年に Collman らがヘモグロビンモデルとしてピケットフェンスポルフィリンを発表して話題を呼んだ。その後、筆者の共同研究者である土屋らによって、キャップ形ポルフィリンなどが合成され、中心原子である Fe^{2+} への分子状酸素の効果的な結合が観察された。しかし、天然のヘモグロビンと同等の働きをするものは実現できていない。相田らは Fe(II) ポルフィリンをコアとする dendrimer を合成し、下図のような第 5 世代の dendrimer は酸素分子を捕捉し、吸脱着を何度も繰り返す。

返すことができた。



デンドリマーは今後、従来の高分子化学との組み合わせにより興味ある領域が期待される。

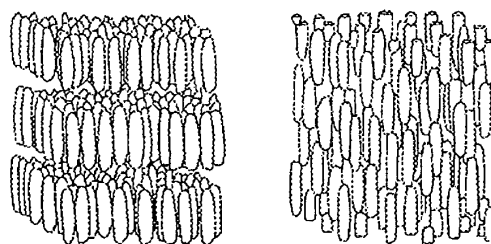
3. 液晶について

超分子相互作用はまた、液晶の形成とその性質に重要な役割を果たしている。われわれは前記マクロサイクル以外にも長鎖アルキル基をもつ非環状キャリアの有用性を検討しているが、その過程でキャリアが自己集合することが NMR スペクトルにより予想された。すなわち条件によって液晶的性質をもつことが示唆されるが、集合状態とキャリアとしての働きとの関係を調べることは興味深い。

液晶の発見は 1888 年にオーストリアの植物学者ライニッツァー F. Reinitzer によるコレステリルエステルの融解挙動の観察に始まる。すなわち、コレステリル安息香酸が 145.5°C で完全にとけるが、不透明液体であり、178.5°C で初めて通常の透明な液体になることを見出した。その後、この不透明な液体状態は通常の液体と異なり、構成分子がある方向に規則性をもって並んでいることがわかり、このようにある温度範囲で液晶となるものを現在ではサーモトロピック液晶と呼んでいる。一方、水やその他の溶媒と混合した状態で液晶となるものはリオトロピック液晶とよばれ、1854 年フィルヒョー R. Virchow により生体組織であるミエリンを水と接触させることによって得ているが、液晶という言葉は使われていない。液晶という用語をつくったのは物理

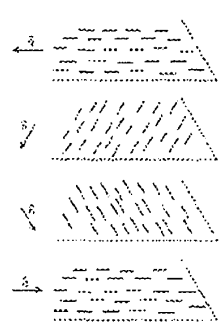
学者 Lehmann であった。現在までに知られている液晶性を示す物質は数千種類にのぼる。そのほとんどはサーモトロピック液晶であり、各種分野に応用されている。

サーモトロピック液晶を特徴付けているのは構成する分子の並び方であるが、その基本形はスメクチック smectic、ネマチック nematic、コレステリック cholesteric、ディスコチック discotic の 4 種類である。



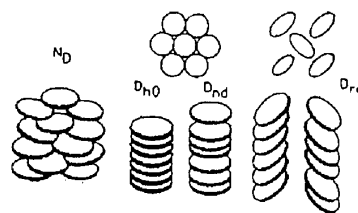
スメクチック液晶
出典：理化学辞典第5版

ネマチック液晶



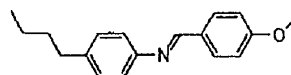
コレステリック液晶
出典：理化学辞典第5版

コレステリック液晶



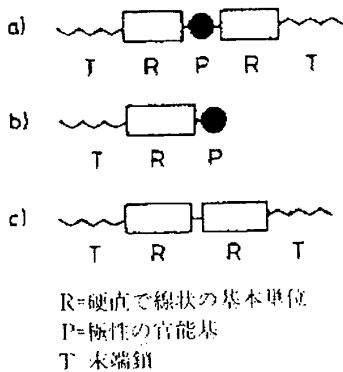
ディスコチック液晶

1966 年に Kelker により、室温で液晶となる最初の化合物 (MBBA) が開発され、電気光学的表示装置が実現可能となった。

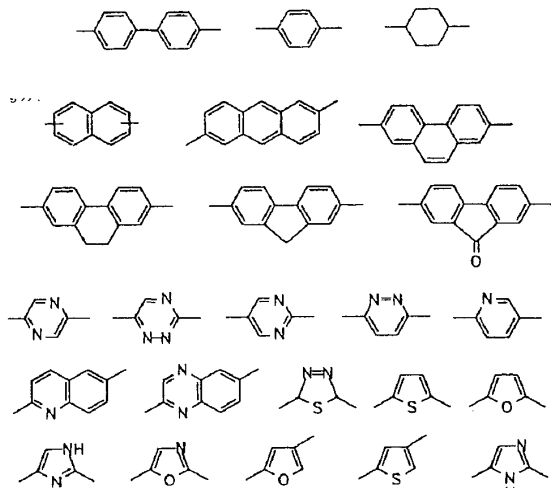


MBBA

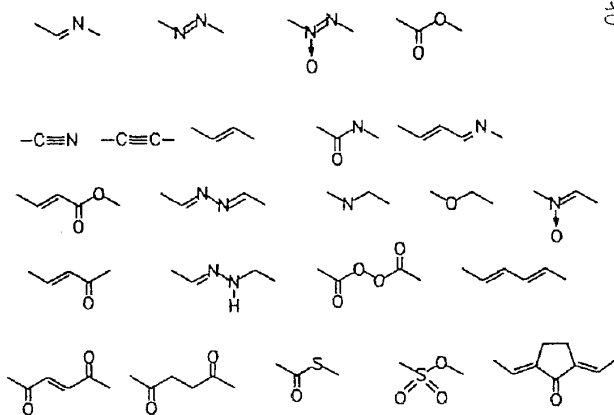
液晶化合物は下記のような構造ブロック (R、P、T) から造られている。



Rとして次の構造が代表的なものである。

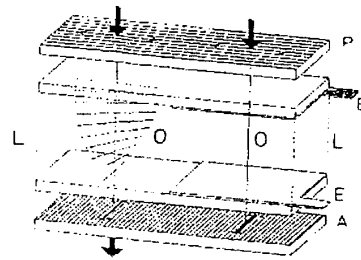


また、極性官能基 (P) には次の単位が用いられる。



現在、液晶表示装置 (Liquid crystal display: LCD) は電卓、腕時計、マイクロコンピュータなどに多く用いられている。

最も広く用いられている表示素子は下図に示すねじれネマチックセルである。電圧をかけない場合 (図の左側)、偏光の振動面は液晶層のねじれに従って90°ねじられ、第二の偏光子を通過することができ、表示は



P: 偏光子、A: 検光子、E: 電極、
 L: 液晶、O: 平均的配向

明るくなる。一方、電圧をかけると (図の右側) 液晶分子が電場の方向へ再配列し、入射した偏光は第二の偏光子を通過することができず、表示は暗くなる。通過した光をカラーフィルターを通すことによりカラー表示ができる。電圧印加に薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor) を用いたものが TFT 表示方式である。

また、コレステリック液晶やねじれネマチック液晶はそのねじれピッチが温度によって変化する。それに応じて散乱される光の波長が変化することにより、特定の色を呈することになり、液晶温度計として利用されている。