酵素反応を利用した強誘電性液晶材料の開発

南 井 正 好*

Development of Ferroelectric Liquid Crystals Utilizing the Enzymatic Method

Masayoshi MINAI*

With the increase of interest in the electrooptical devices using ferroelectric liquid crystals, there has been a considerable amount of efforts in the synthesis and evaluation of many compounds exhibiting Sc* phase. Particularly, the wide range of temperature and the low rotational viscosity are needed for the practical use. In order to solve these problems, it is important to design the liquid crystal that has a properly designed size of molecule and a suitable chiral center. It is particularly effective to introduce methylene chain linkage between a chiral carbon atom and core part. We also study the effect of the substitution of fluorine atoms on the benzene ring and the chiral part. We established the method for the synthesis of these kinds of liquid crystals utilizing the enzymatic method in high optical yield.

Key word: Ferroelectric liquid crystal, Enzymatic hydrolysis, Sc* phase, Electrooptical device

1. はじめに

液晶ディスプレイ(LCD)は、薄型・軽量・低電圧駆動・低消費電力などの特徴ゆえ、急速に普及している。しかしながら、光ファイバー網による大量のデータ通信が予想される21世紀初頭の高度情報化社会では、飛躍的な高速化・高精細化が必要とされている。その具体的な解決手段が、現在のアクティブマトリックス駆動によるTFT-LCDや単純マトリックス駆動によるSTN-LCDの改良の延長線上にあるのか、あるいは新しい表示方式に期待されているのかは、必ずしも明確ではない。強誘電性液晶ディスプレイ(FLCD)は、単純マトリックス方式で大画面、高画質、高表示容量を可能とするものであり、その候補の1つと考えられている。最近では、反強誘電性液晶ディスプレイ(AFLCD)や τ -Vminモードなどが開発され、実用化が間近にあると言われている。

強誘電性液晶は、Meyerによって1975年に初めて見いだされた¹⁾。N.A. ClarkとS.T. Lagerwallは、1980年、この液晶を厚さ1, 5 μ mの薄いセルに封入し、マイクロ秒オーダーの高速スイッチングとメモリ機能を持つ

表示装置(表面安定化型強誘電性液晶表示装置: SSFLCD)を提案した²⁾。FLCDは、電界を除去しても液晶分子の配向が保持され、コントラストが低下しない(メモリー性)うえ、マイクロ秒オーダーの高速応答性を持ち、高速動画表示ができ(高速応答性)、さらに液晶分子が基盤に平行に応答し、セル厚も薄いため視野角が広い(高視野角)などの特徴を持つ。強誘電性液晶は、図1に示すようにベンゼン環やピリミジン環から構成されるコア部分に、非キラルな末端側鎖部分とキラル炭素を持つ末端側鎖部分が結合した棒状の分子である。強誘電性すなわち自発分極を持つためには液晶分子内にキラル構造が必須であり、このキラル部分をいかに構築するかが分子設計上および合成上の大きな課題である。FLCDは高速応答性とその特徴であるが、応答速度 τ は

$$\tau \sim \eta / (Ps \cdot E)$$

で示される。ここで、 η は回転粘度、Psは自発分極、Eは印加電圧である。つまり、高速応答には、自発分極Psと印加電圧Eが大きいくほど、また回転粘度 η が小さいほど

Fig.1 Structure of ferroelectric liquid crystal.

* 住友化学工業(株)有機合成研究所

()

* Sumitomo Chemical Co., Ltd., Organic Synthesis Research Laboratory ()

()

有利である。しかしながら、自発分極と回転粘度(粘性)はトレードオフの関係にあり、自発分極を大きくしようとすれば、粘性も大きくなる傾向が認められ、応答速度が相殺されてしまう。従って、適当な大きさの自発分極を持ち、できるだけ低粘性な液晶分子が好ましい。このような観点から、強誘電性液晶の分子設計には、

- 1) 自発分極を大きくするためコア部分、キラル部分、極性基をできるだけ近づける。
 - 2) 粘性を増大するカルボニル基やシアノ基の使用を避ける。
 - 3) 低粘性化のため、コア部分をできるだけ小さく(二環性コア構造)し、低分子にする。
 - 4) 室温を含む広い温度範囲で安定な Sc* 相を確保するため、メチレン鎖を活用する。
 - 5) フッ素原子を積極的に導入する。
- などを挙げることができる。以下、酵素を利用した強誘電性液晶材料の合成を例にして、その概要を述べる。

2. フェニルベンゾエート系強誘電性液晶

キラル部分とコア部分の構造相関を検討するため、図 2 に示すフェニルベンゾエート系強誘電性液晶を考案し

R_1, R_2 : alkyl or alkoxy

X : CO_2 or O_2C Y : H, F

$l+m=2$ or 3 , $l \geq 1$, $m \geq 1$, $n \geq 0$, $k=0$ or 1

Fig.2 Phenylbenzoate derivative.

た。

2.1. キラル炭素がコア直結型強誘電性液晶 1 の合成と物性³⁾

具体的な材料の設計にあたり、自発分極を大きくするため、コア部分、キラル部分および大きな双極子モーメントを持つ極性基(例; エーテル基)をできるだけ近づけることにした。つぎに低粘性という面から、ベンジルエーテル型を考えた。光学活性体とするにはキラルアルコール類の効率的な合成が鍵であり、できるだけ汎用性のある方法として、酵素を利用した不斉加水分解法を検討した。まず、キラル炭素部分がコア部分に直結したフェニルベンゾエート系強誘電性液晶 1 を検討した。合成方法をスキーム 1 に示す。光学活性アルコール 4, 10

(a) NaBH_4 , (b) $\text{CH}_3\text{COCl-Pyr.}$, (c) lipase, (d) $\text{NaH-R}_2\text{X}$ or $\text{R}_2\text{COCl-Base}$, (e) deprotection

Scheme 1

2.2. メチレン鎖導入型フェニルベンゾエート系強誘電性液晶 14 の合成と物性⁴⁾

水分解し、光学純度 95% ee 以上のアルコール(R)-18を得た。不斉加水分解の際、メチレン鎖の増大とともに光学純度が低下した($n=3$ 90% ee, $n=5$ 80% ee)。光学純度はアセテート(R)-17に誘導した後、卵蛋白であるオボムコイドを垣持したキラルカラム(ULTRON ES-OVM)により決定した。低光学純度品は再結晶により精製し、光学純度 95% ee 以上を確保した。つぎに、(R)-17をアルキル化し 19としたのち、バラ位のアセチル部分を MCPBA にて Baeyer-Villiger 酸化し 20に、またハロホルム酸化により 21に変換した。20, 21はそれぞれ 22, 23とのエステル化により、14に誘導した。コア部分が3環性化合物は、いずれも極めて安定的な Sc*相を示し、特にフェニルピリミジンがコア部分を構成している化合物では、ピフェニルである化合物に比較し、低温時における高次相の消失と低粘性化を実現することができた⁵⁾。ピリミジン環の窒素原子が、液晶分子と液晶分子の分子間相互作用に影響を及ぼした結果と推定される。二環性化合物では、モノトロピックながら Sc*相を持ち、ベンジル位の炭素原子が酸素原子で置き換わったフェニルエーテルタイプの既存液晶と比較し、低粘性でかつ高速応答性に優れた材料であることが明らかとなった。

Scheme 2

2.3. 自発分極と絶対構造の関係³⁾

自発分極は分子全体の双極子モーメントの総和と考えることができる。自由回転が阻害されているキラル炭素近辺の極性基であるエーテル基やエステル基の双極子モーメントの寄与が大きい。自発分極の向きや大きさは不斉炭素の絶対配位と相関関係があり、フェニルベンゾエート系強誘電性液晶では、不斉炭素に隣接した双極子モーメントの向きと絶対配位が自発分極の向きを決定していることが明らかとなった(図3)。つまり、エステル

は酸素原子とカルボニル基の2つの双極子モーメントを持ち、構造上互いに逆向きで打ち消し合うが、カルボニル基の双極子モーメントが大きく、結果として、エーテルとは逆向きの自発分極を持つ。一方、メチル基をトリフルオロメチル基にした化合物では、エステルでもエーテルと同じ向きであった。トリフルオロメチル基の双極子モーメントがエーテル基よりも大きく、さらにエステル基では同じ方向に一致し、いずれもトリフルオロメチル基の双極子モーメントの方向にそろっていく結果になった。

Dipole moment				
OCH ₃	CO ₂ CH ₃	F	CF ₃	Me-X
1.28	1.75	1.79	2.32	(Debye)

Fig.3 Dipole moment.

3. 二環性ビフェニルおよびフェニルピリジン系強誘電性液晶

フェニルベンゾエート系強誘電性液晶でメチレン鎖の導入が、Sc*相の安定化に極めて重要であることが明らかとなった。メチレン鎖の導入を、より低粘性が期待されるコア部分からエステル結合を取り除いた二環性のビフェニルおよびフェニルピリジンに適用した。

3.1. ビフェニル系およびフェニルピリジン系強誘電性液晶 24 の合成と物性^{6,7)}

合成方法をスキーム3に示す。25をエーテル化して得られるハロゲン類26とマグネシウムからGrignard試薬を調製したのち、ω-アルケニルハライドとクロスカップリングにより、アルケン類27に誘導した。つぎにヒドロボレーション、過酸化水素酸化によってラセミ体のアルコール28とした。28は酢酸エステル29にしたのち、シュードモナス属リパーゼを用いて不斉加水分解し

Scheme 3

て光学活性なアルコール(*R*)-30とした。(R)-30をアルキル化し、ビフェニル系およびフェニルピリミジン系強誘電性液晶24に誘導した。 $n=5$ では、ビフェニルおよびフェニルピリミジンいずれの化合物でもSc*相を導入でき、特にフェニルピリミジン(A=ピリミジン, B=フェニル)では、Sc*相の安定化により効果的であった。この化合物は、ベンジル位の炭素原子が酸素原子で置き換わったフェニルエーテルタイプの既存液晶と比較して、低粘性かつ高速応答性に優れた結果となった。フェニル環とピリミジン環が入れ替わった化合物(A=フェニル, B=ピリミジン)では、液晶性が低下し、モノトロピックなSc*相を示した。回転粘度についても十分な結果でなかった。しかしながらCh相をSc*相の上に導入することができた。キラル直結型($n=0$)ではほとんどSc*相を示さなかった。

3.2. 不飽和メチレン鎖型フェニルピリミジン系強誘電性液晶35の合成と物性^{8,9)}

24では、メチレン鎖を導入することにより、安定的なSc*相と低粘性および高速応答を同時に達成できた。このメチレン鎖を、不飽和結合であるオレフィンやアセチレンに置き換えコア部に直接結合した(共役した)不飽和メチレン鎖を持つフェニルピリミジン系強誘電性液晶を検討した。合成方法をスキーム4に示す。31とラセミ体の不飽和エステル類32から、Heck反応により33を得た。つぎに酵素による不斉加水分解によって光学活性アルコール34としたのち、エーテル化し35を合成した。

合成上の進め方から、ラセミ体のエステル32を光学活性体になればより有利であると考え、光学活性(*R*)-36の合成を検討した(スキーム5)。まず対応するラセミ体のアセチレンアセテート37の酵素による不斉加水分解を検討した。鎖長の違うエステルをいろいろ検討したが、36の光学純度は十分でなかった。そこで、不斉エステル化と不斉加水分解を組み合わせた二段法を検討した。まず、ラセミ体36とビニルアセテートを有機溶媒中、酵素によって不斉アシル化し、(*R*)-37を得た。この(*R*)-37を単離後、酵素を用いてさらに不斉加水分解し、光学純度85%以上の(*R*)-36を得ることができた¹⁰⁾。別途、(*R*)-36は光学純度100%の3-ヒドロキシブタン酸エステル(*R*)-38からも合成できる方法を見いだした(スキーム6)。まず、(*R*)-38の水酸基をTHPで保護し39を得、つぎにエステルを還元し、得られるアルコールをさらにトシレートに誘導した。つぎに、ヨウ化ナトリウムにてヨード体40にしたのち、THF中、 -70°C にてリチウムアセチリドと反応させ、 $n=4$ の(*R*)-41に、また2モルのブチリチウムとプロピンから調製されるジアセチリドと反応させ、 $n=5$ の(*R*)-42にそれぞれ誘導することができた¹¹⁾。(*R*)-42を使用した合成法をスキーム7に示す。トランスオレフィン型47は、(*R*)-42をカテコールのボレート46としたのち43と反応させ、さらにエーテル化して合成した。43と(*R*)-42から得られるアセチレン体44は、部分還元すればシスオレフィン型になり、通常の接触水素還元により、45に誘導すること

Scheme 4

Scheme 5

Scheme 6

Scheme 7

ができた。47 は、トランスオレフィンを導入することで、Sc*相のうえに SA 相が発現し、上限温度が約 20 °C 上昇した。フェニル環と共役した結果であると考えられる。自発分極はやや悪くなったが、応答速度の低下はそれほど顕著ではなく、Sc*相の上限温度が 75 °C であるこの系の化合物としては極めて低粘性である。47 のフェニル環とピリミジン環が入れ替わった化合物では、Sc*相の上限温度の低下と Ch 相の発現が認められた。回転粘度については十分な結果ではなかった。47 のオレフィンを還元した飽和メチレン鎖体も同様な傾向を示した。キラル側鎖にフェニル環とピリミジン環のどちらが結合

するかが、液晶の相系列と回転粘度に大きな違いとなって現れることが明らかとなった。

3.3. フッ素原子を導入したフェニルピリミジン系強誘電性液晶 50, 51 の合成と物性¹²⁾

フッ素の双極子モーメントはエーテルより大きく、ほぼエステルに等しい(図 3)。原子半径が比較的小さいうえ、他の原子との親和力も弱いので、粘性をあげない極性基として期待される。また、フェニル環への導入は粘性に加え、相温度および相系列の面から興味深い。合成方法をスキーム 8 に示す。45 と (R)-42 を縮合し、さらに接触水添し、飽和の光学活性アルコール 49 を得た。49

Scheme 8

を -10°C 、DAST 試薬にてフッ素誘導体 51 に変換した。この反応は立体反転で進行するが、光学純度については検討中である。キラル炭素がフッ素化された化合物 51 (A=ピリミジン, B=フェニル, $n=5$) は、エーテル 45 に比較し、 Sc^* 相の上限温度が 20°C 高いうえ、回転粘度についても優れている。一方ベンゼン環がフッ素原子で置換された化合物 50 は、 Sc^* 相の低温安定性に優れている。光学活性炭素とベンゼン環の両方がフッ素原子で置換された化合物は、 Sc^* 相の温度範囲が狭くなったうえ、上限温度が低下し、 S_A 相が発現した。以上、フッ素原子の導入は、低粘性化と Sc^* 相の温度調整に有効であり、とりわけキラル側鎖部がフッ素化された材料 51 は、低粘性であり、広い Sc^* 相と高い液晶相上限温度を併せ持つ、優れた液晶材料であった。

4. ま と め

強誘電液晶ディスプレイ (FLCD) は、単純マトリックス駆動と高速応答性に優れた、次世代ディスプレイの候補の1つとして注目されている。しかし一方では、フルカラー表示に必要な階調表示の課題も明らかになっている。この課題は、多彩な液晶材料の開発により解決されるものと考えている。我々は、低粘性・高速応答実現に向け新しい材料開発の手がかりを得たと考えている。またこれら液晶材料の開発に、酵素を利用した不斉水解反応が、光学活性化技術として極めて有効であることを明らかにした。しかし、特徴ある液晶材料開発に加え、機能を引き出すためのフォーミュレーション技術や配向技術、さらには分子集合体としての物理的アプローチも必要である。これらが相補い合ってこそ、真の問題解決に結びつくと考えられる。また新しい方向として、液晶

ポリマーとの組み合わせや、 τ -Vmin モードさらには ALFCD など、さまざま試みも展開されている。いずれの方式も、種々の機能を持つ分子を自在に作る合成技術と、その分子を自由に制御し、機能を引き出す配向技術の組み合わせが極めて重要である。今後さらに優れた強誘電性液晶材料が開発され、実用性の高い強誘電性液晶ディスプレイが開発されることを期待している。

(平成 11 年 1 月 19 日受理)

文 献

液晶ディスプレイに関しては、以下の成書および総説に詳しい。

“液晶の化学”，季刊化学総説 No.22，日本化学会編，学会出版センター(1994)；吉野勝美，“高速液晶技術”シーエムシー(1986)；有合化，第49巻第5号，特集(1991)；“次世代液晶ディスプレイと液晶材料，強誘電性液晶と反誘電性液晶”，福田敦夫監修，シーエムシー(1992)

強誘電性液晶に関してはさらに以下の総説がある。

野平博之，野平美沙子，染料と薬品，**38**，258 (1993)；楠本哲生，檜山為次郎，染料と薬品，**40**，3 (1995)；北爪智哉，高分子加工，**39**，25 (1990)

1) R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett.*, **36**, 69 (1975)

2) N.A. Clark, S.T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 899 (1980)

3) K. Fujisawa, C. Sekine, Y. Uemura, T. Higashii, M. Minai, I. Dohgane, *Ferroelectrics*, **121**, 167 (1991)；東井隆行，南井正好，値賀成昭，藤沢幸一，横山章子，第15回液晶討論会講演予稿集，48 (1989)；値賀成昭，藤沢幸一，横山章子，東

- 井隆行, 南井正好, 第 15 回液晶討論会講演予稿集, 50 (1989)
- 4) 東井隆行, 栗本勲, 戸田昭二, 南井正好, 関根千津, 谷猛, 値賀成昭, 藤沢幸一, 横山章子, 第 16 回液晶討論会予稿集, 18 (1990); 関根千津, 谷猛, 値賀成昭, 藤沢幸一, 横山章子, 東井隆行, 栗本勲, 戸田昭二, 南井正好, 第 16 回液晶討論会予稿集, 20 (1990)
- 5) C. Sekine, T. Tani, K. Ueda, K. Fujisawa, T. Higashii, I. Kurimoto, S. Toda, N. Takano, Y. Fujimoto, M. Minai, *Ferroelectrics*, **148**, 203 (1993)
- 6) K. Ueda, C. Sekine, T. Tani, K. Fujisawa, T. Higashii, I. Kurimoto, S. Toda, N. Takano, Y. Fujimoto, M. Minai, *Ferroelectrics*, **148**, 213 (1993); 戸田昭二, 栗本勲, 東井隆行, 南井正好, 関根千津, 谷猛, 藤沢幸一, 第 17 回液晶討論会予稿集, 120 (1991)
- 7) T. Higashii, I. Kurimoto, S. Toda, N. Takano, Y. Fujimoto, M. Minai, C. Sekine, T. Tani, K. Ueda, K. Fujisawa, *Ferroelectrics*, **148**, 169 (1993)
- 8) 東井隆行, 藤本ゆかり, 高野尚之, 戸田昭二, 南井正好, 上田佳代子, 藤沢幸一, 特開平 6-239786
- 9) 藤本ゆかり, 東井隆行, 高野尚之, 南井正好, 関根千津, 上田佳代子, 谷猛, 遠藤恭子, 藤沢幸一, 特開平 7-304696
- 10) 高野尚之, 東井隆行, 南井正好, 特開平 6-237788
- 11) 東井隆行, 藤本ゆかり, 特開平 7-082194
南井正好 特開平 6-256240
- 12) 東井隆行, 藤本ゆかり, 松本努, 南井正好, 関根千津, 遠藤恭子, 藤沢幸一, 特開平 7-267885

書 評

化学・薬学のための X 線解析入門

平山令明 著

丸善 A5 判・148 ページ 定価 3,045 円

X 線結晶解析と言うと、とかく結晶学の専門家をお願いするのが普通であるように思われがちであるが、最近では測定や解析システムが整備され、だれでも気軽に出来るようになりつつある。また自分で測定を行わないまでも得られたデータを深く検討する上で必要となるのが門外漢にも分かりやすい参考書である。本書はまさにこのような状況に適した数少ない書籍の 1 つである。

本書は実際の有機構造決定でしばしば遭遇する基本的な問題を重点的に取り上げ、X 線解析による分子構造解析の限界を示しながら分かりやすく解説し、理解を深めて行くよう構成されている。特に絶対構造の決定法や結晶中での分子間相互作用の解析や原子の運動性等について詳しく述べられている。また X 線解析結晶の評価に関しても分かりやすく解説されており、X 線解析で得られる構造に関する諸パラメータの信頼性や活用についても明確に述べられている。解析原理や結晶学的対称性等の理論的側面の理解を重視する専門書に比べ、これらに関する記述を必要最小限に留め、実践的な解説を重視し

た本書の価値は大きい。解析原理に関しても X 線解析を利用する者が抱く素朴な疑問、例えば直接法や重原子法とはどのようなものか、最小二乗法による精密化と R 因子はいったいどのように計算されているのか、などについて冒頭で簡潔に答えている。

最終章に記述された「X 線解析の一般的流れ」では現在普及している汎用回折計をほとんど網羅し、具体的な操作や測定データ処理を交えて解析手順を説明している。

一方、解析処理に関しても本書独特の工夫がこらされている。すなわちパソコン用 X 線解析ソフトウェア・デモ版が CD-ROM として付属しており、これを用いて実際の構造解析を体験できる。また、このデモ版の詳しいインストール法や使用法も付録に記録されており簡単に実行することができる。

本書はこれから X 解析を始めようとする人や、専門家に依頼した解析結果を評価する立場にある人にとって最適の入門書である。

(山口健太郎)