

酸化還元型キラル分子によるリオトロピック液晶相のらせん構造制御

(九大先導研¹・九大院総理工²・北大院理³)

○樋口博紀¹・堀之内智弘²・石垣侑祐³・鈴木孝紀³・菊池裕嗣¹

【はじめに】

リオトロピック液晶は親水性と疎水性を有する両親媒性分子を水などの溶媒に任意の割合で溶解させたときに発現する多成分系の液晶相であり、生体系において形成されている組織の多くはリオトロピック液晶構造を有している。また、サーモトロピック液晶にはない濃度という自由度が存在するため、次元の異なった秩序構造の違いによりキュービック相、ラメラ相、ネマチック(N)相など多くの相を形成することが知られており、多種多様な相を制御することは非常に興味深い。そこで本研究では分子内の酸化還元反応に対して開環体と閉環体を可逆的に形成し、ピナフチル骨格の二面角を大きく変えることの出来るキラル分子に注目した(Figure 1)¹。このキラル分子をN液晶中に導入したキラルネマチック(N*)液晶において開環、閉環反応を行うことでらせんのピッチや向きが制御できることが期待される。このような背景のもとリオトロピックキラル液晶相の電気化学特性について検討を行った。

【結果と考察】

リオトロピック液晶分子には Potassium Laurate (KL)、 Sodium Decyl Sulfate (SDS)、 1-Decanol (DeOH)、 溶媒には超純水(H₂O)を使用し N相(KL/DeOH/H₂O = 4/1/11 または SDS/DeOH/H₂O = 4/1/6)を発現させた。さらに酸化還元活性を有するキラル分子 **1a** をN相中に導入することでN*相を発現させリオトロピック N*相の電気化学特性を評価した。

SDS-N*相中において酸化還元反応を行いながら偏光顕微鏡観察を行った(Figure 2)。**1a** の酸化反応前はらせんピッチに対応した指紋状組織の間隔が 9.57 μm であったが、酸化反応が進むにつれて次第に長くなり、最終的にらせん構造が消滅した。続いて還元反応を行うことでらせん構造は再形成され、ピッチは還元反応が進むにつれて短くなった。KL-N*相の系でも同じ様子が観察された。これは酸化還元反応によりピナフチル骨格の二面角が大きく変化し、それに伴い液晶に及ぼすねじり力が変化したためだと考えられる。以上の結果より、電気化学反応を用いてリオトロピック N*相のらせん構造の可逆的な制御が可能となった。

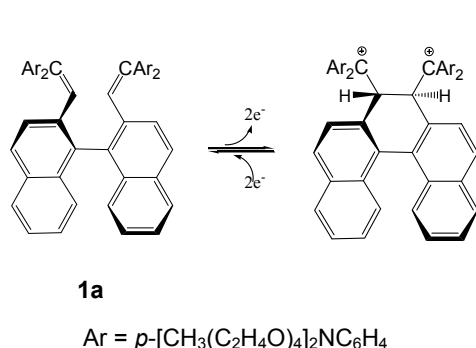


Figure 1. Chemical structure of redox active chiral molecules.

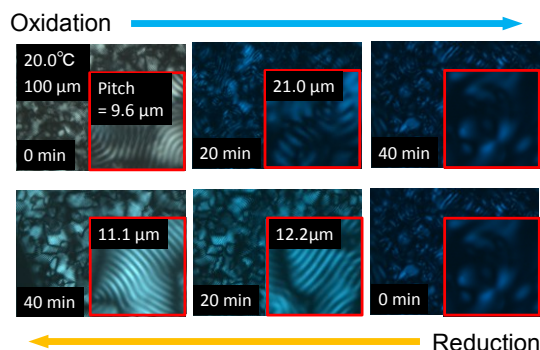


Figure 2. Redox behavior of SDS-N* phase.

【参考文献】

(1) H. Higuchi, E. Ohta, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6605.