

固体 NMR による液晶性物質の分子配向の研究

(金沢大院 自然)○鈴木 陽、水口 伝一郎、水野 元博、遠藤 一央

[序]

固体 NMR は分子の運動や配向分布などの情報を与え、機能性材料の研究に用いられている。液晶性物質においては磁場や電場に対する分子の配向性を調べるのに固体 NMR は有効である。本研究では、4-*n*-アルキル安息香酸(図1、以下 nBA)につ

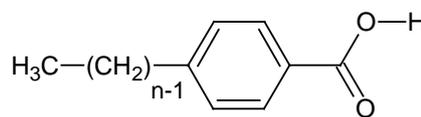


図1 4-*n*-アルキル安息香酸

いて分子の配向性および運動性を調べた。*n*BA の *n* が 4 以上のものは液晶相を持つ。また、*n*BA のカルボキシル基部分が水素結合のプロトンドナーとして利用でき、ピリジン環を含む物質などのプロトンアクセプターと混合することで新たな液晶性物質を作ることができる液晶性物質の材料としても注目されている。これまでに DSC の測定^[1]から 6BA の結晶-ネマチック相転移点は 97.5 °C、ネマチック-等方性液体転移点は 112.7 °C であることが分かっている。また、赤外吸収スペクトルによる研究^[2]から 5BA および 6BA については結晶相ではカルボキシル基が向かい合った二量体構造(図2)であり、液晶相ではその一部が解離し始め、単量体となることなどが分かってきた。本研究では 6BA について固体 ²H NMR のスペクトル及びスピン-格子緩和時間(*T*₁)を測定し、結晶相、液晶相の分子配向について考察した。

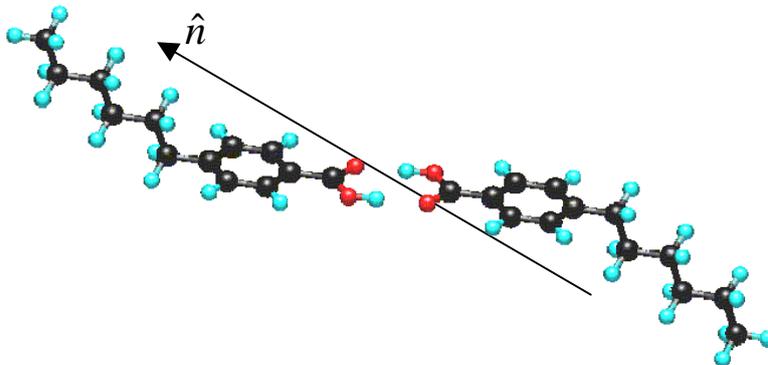


図2 6BA の二量体構造

[実験]

試料は東京化成工業製の 4-*n*-ヘキシル安息香酸を重エタノールで再結晶し、カルボキシル基の水素を重水素化したものを用いた。固体 ²H NMR のスペクトル及び *T*₁ の測定には Chemagnetics CMX-300 分光器を用い、共鳴周波数は 45.82 MHz で行なった。スペクトルの測定には四極子エコー法を、*T*₁ の測定には反転回復法を用いた。

[結果、考察]

20,101,102 °Cにおけるスペクトルを図3に示す。結晶相である 20 °C のスペクトル

では四極子結合定数は 150 ± 3 kHz、非対称パラメータは 0.10 ± 0.05 と見積もられた(図4)。101°Cのスペクトルでは結晶相で観測されたスペクトル以外に新たに ± 85 kHz 付近に鋭いピークが観測された。このスペクトルは、長時間経過後も変化はなかった。このことから、この温度ではある方向に配向した分子と結晶相の状態が共存しているものと考えられる。102°Cのスペクトルでは 101°Cで観測された鋭いピークのみが観測された。

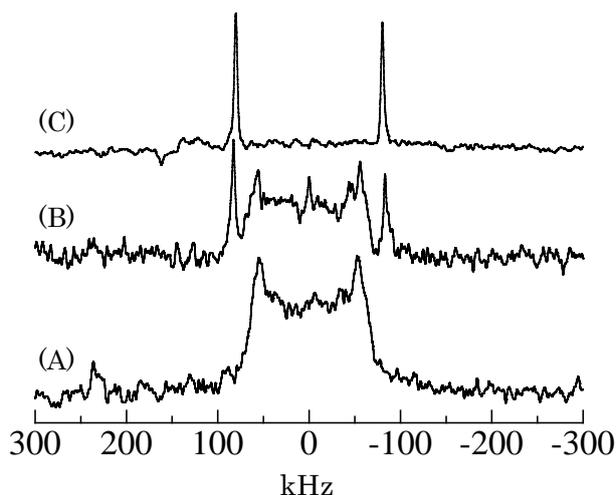


図3 6BAの²H NMR スペクトル
(A) 20 (B) 101 (C) 102

既約球面テンソル ρ を用い、磁場と電場勾配テンソルの主軸の間のオイラー角を (ψ, θ, φ) とし、Wigner 回転行列を \mathcal{D} とすると四極子相互作用のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2m} \sum_{m'} \mathcal{D}_{m',-m}(\psi, \theta, \varphi) \rho_{2m} \dots (1)$$

と書くことができる。結晶相の四極子結合定数と非対称パラメータを用い、式(1)によってスペクトルシミュレーションを行なった結果 $\theta = 27^\circ$ で最も良く一致し図5のようになった。このことから、カルボキシル基とフェニル基によって作られる平面から 27° ずれた図2の \hat{n} が配向ベクトルであり、 \hat{n} が NMR の静磁場の方向を向いていると考えられる。

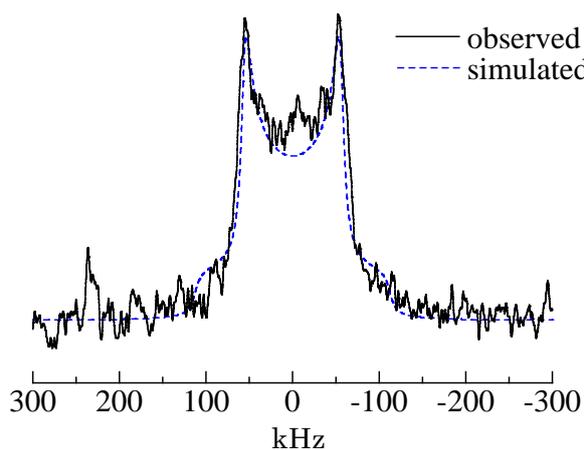


図4 結晶相の²H NMR スペクトル

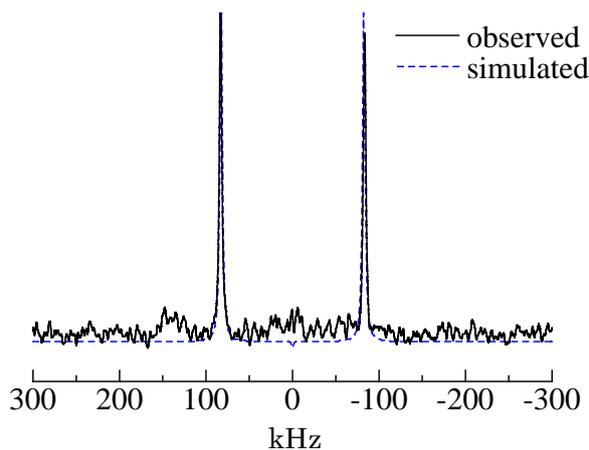


図5 液晶相の²H NMR スペクトル

[参考文献]

- [1] *J. Chem. Thermodynamics* **36** (2004) 385 - 392
- [2] *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66** (1993) 3581 - 3584