

液晶物質 CBOOA の液晶相形成過程における重水素置換効果

(日大院・総合基) ○萩原祥子, 藤森裕基

【序】液晶は液体の流動性と結晶の分子配向秩序を併せ持つ中間状態である。液晶相を示す分子はその分子構造にいくつかの特徴をもつ。特定の温度域において液晶となる分子にはその構造が棒状であるものが多く、分子内極性の強さの違いで形成する液晶の種類を変化させる。この様に液晶の形成過程においては分子構造の微小な違いや、それに伴う分子間相互作用の変化が密接に関与しており、結果としてそれらが巨視的な系の状態に影響を与える。しかし液晶は、その流動性のために一般的な構造解析法が利用できない。核磁気共鳴法(NMR)は各構成原子核における電子的環境の違いに関する情報を与えるので、液晶物性を研究する上では非常に有用な測定法の一つである。特にスピン-格子緩和時間(T_1)は、分子運動によって引き起こされる揺動磁場によるエネルギーの放散過程を反映するため、 T_1 を測定することにより個々の核における分子運動の違いに関する情報を得ることができる。液晶物質 4-octyloxy-*N*-(4-cyanobenzylidene)aniline (CBOOA, Fig. 1) は、高温側から、分子の位置も配向も無秩序な等方性液体(I)相、分子配向の秩序が形成されるネマチック(N)相、分子配向秩序と共に分子の重心に関して一次元の位置秩序をもつスメクチック Ad (S_{Ad})相、そして重心位置に三次元の秩序を持つ結晶(C)相、という相転移系列を持つ。アルキル鎖部を重水素置換した CBOOA- d_{17} も同様の相転移系列を持つが、I-N 相転移温度が CBOOA に比べて 3.4 K 低下する。アルキル鎖部を重水素化することにより、分子内の局所的な電子状態の変化や運動性の変化が生じ、液晶相の発現に影響を与えた結果であると考えられる。そこで、CBOOA および CBOOA- d_{17} の固体高分解能 ^{13}C NMR を行い、分子内の各炭素核におけるスピン-格子緩和時間(T_1)を測定した。

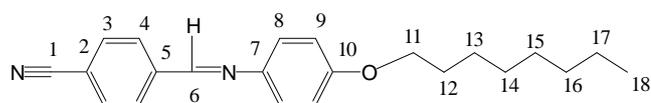


Fig. 1. Molecular structure of CBOOA and the numbering for carbon atoms.

【実験】CBOOA および CBOOA- d_{17} は宮島らによって合成された試料[1]を使用した。NMR 測定には JEOL 製 EX-270 を使用し、磁場中で配向させた静止試料に対して温度範囲 345~388 K (CBOOA)、343~381 K (CBOOA- d_{17})、共鳴周波数 67.94MHz で連続波プロトンデカップリング ^{13}C NMR 測定を行った。各炭素核における T_1 は π - τ - $\pi/2$ パルス系列を用いた反転回復法により測定した。

【結果・考察】 Fig. 2 に I 相(a)と S_{Ad} 相(b)で得られた ¹³C NMR スペクトルを示す。図中の番号は各吸収線の帰属を示す[2]。Fig. 3 は CBOOA および CBOOA-*d*₁₇におけるそれぞれの分子末端シアノ基の 1 位炭素、骨格部の 3 位および 10 位炭素、アルキル鎖部の 16 位炭素核における T_1 の温度依存性を示す。CBOOA、CBOOA-*d*₁₇ともに、ほとんどの炭素核で液晶相 (N 相および S_{Ad} 相) において T_1 は温度に対し連続的に変化した。しかし、分子末端シアノ基に属する炭素の T_1 の温度依存性は N 相と S_{Ad} 相で明らかな相違が見出された。これは、分子末端シアノ基近傍において、N 相では存在しなかった分子間相互作用が S_{Ad} で出現した可能性を示唆するものである。つまり、末端シアノ基近傍に新たな分子間相互作用が生じた結果、一次元の秩序を持つ S_{Ad} 相が生じたと考えられる。また、CBOOA と CBOOA-*d*₁₇ を比較すると、末端シアノ基の 1 位炭素の T_1 は S_{Ad} 相においてほぼ一致するが、N 相においては明らかな違いが存在する。この違いは、アルキル鎖部の重水素化により生じた、その運動性の違いを反映していると思われる。アルキル鎖部の重水素化により I-N 相転移温度が 3.4 K 低下することと合わせて考えると、N 相ではアルキル鎖部の運動が液晶相の安定性に影響を与えていると予想される。

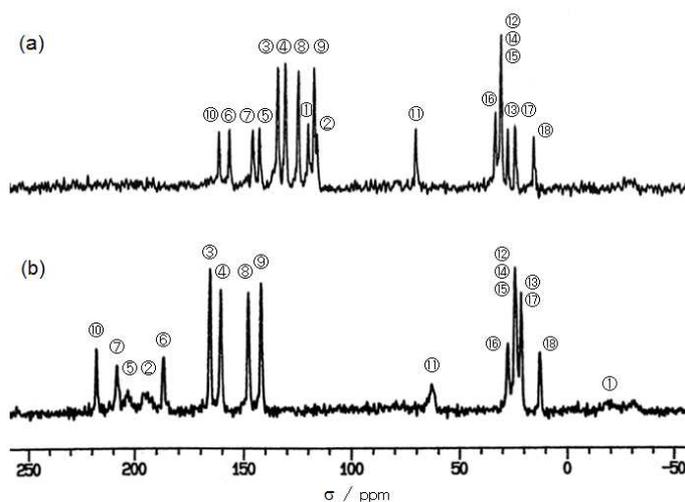


Fig. 2. ¹³C NMR spectra of CBOOA in isotropic phase (a) and in smectic Ad phase (b). Numbers indicate results of line assignment.

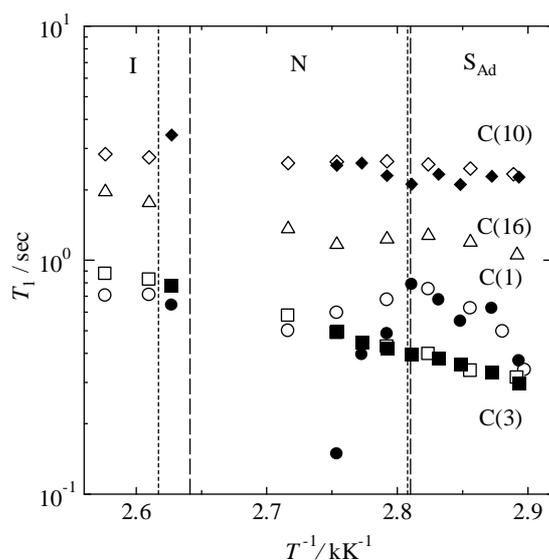


Fig. 3. Temperature dependencies of T_1 for typical carbons the C(1) in the cyano-end group, C(3) in the core part, C(10) in the connecting part for the core and the alkyl chain part, and C(16) in the alkyl chain part. Open and solid marks represent the results for CBOOA and CBOOA-*d*₁₇, respectively. Dotted and dashed lines represent the transition temperature for CBOOA and CBOOA-*d*₁₇, respectively.

- [1] S. Miyajima, T. Enomoto, T. Kusanagi, and T. Chiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 1679 (1991).
 [2] S. Hagiwara, Y. Iwama, and H. Fujimori, *Slow Dynamics*, 725 (2008).