

液晶物質 CBOOA の DSC-Raman および固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR 測定

<sup>1</sup>日本大院総合基、<sup>2</sup>(株)パーキンエルマージャパン)

○萩原祥子<sup>1</sup>、藤森裕基<sup>1</sup>、鈴木俊之<sup>2</sup>、辻井哲也<sup>2</sup>

## 【序】

液晶、高分子化合物、コロイド、生体物質などに代表されるソフトマターにおいては分子の自己集合によりメゾスコピックな内部構造が出現する。この構造出現のメカニズムを解明し、そのダイナミクスを理解する事は重要な基礎科学的研究課題の一つである。この中でも特に液晶はディスプレイへの応用に代表されるように、現在非常に身近な存在となっている。広い応用範囲を持つ液晶においては、先に述べた内部構造の解明、及び内部構造形成過程の解明は物性研究上重要であるだけでなく、応用面においても非常に有用な情報となりえる。液晶は棒状あるいは円盤状の有機分子が作る液体と結晶の中間状態であり、分子の配向は揃っているが、その位置は無秩序な状態であるため、X線回折実験など一般的な実験手段では分子構造やメゾスコピック構造を決定することはできない。そのため液晶のメゾスコピック領域に関する解明は、理論的にも実験的にも、液晶研究の最終問題として未だに残されているのが現状である。

このように一般的な構造解析手段を適用することができない液晶のメゾスコピック領域における構造情報を得るための、最も有効な実験手段の一つとして核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)測定の利用が挙げられる。液晶のNMRにおいては吸収線の化学シフトや微細構造が液晶特有の異方的な分子運動と配向秩序によって変調されるため、分子間の短・中距離的相互作用など様々な情報を得ることが出来る。

我々はこれまで液晶物質に対する固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR 測定を用いた解析を試み[1]、液晶相の形成に関しては、分子末端部の極性基の種類や分子内フラグメントの運動性の考慮が必要であることをつきとめた。しかし、試料として用いている液晶物質は温度変化に対し複数の相転移を示すものであり、本結果の精査のためには熱測定と各フラグメントに起こる変化を対応付けた解析を行う必要がある。そこで本研究では、複数の液晶相を形成する 4-octyloxy-N-(4-cyanobenzylidene)-aniline (CBOOA, Fig. 1) に対し DSC-Raman 同時測定を行うことにより、熱力学安定性と構造状態変化を同時に議論する。さらに固体高分解  $^{13}\text{C}$  NMR 測定から得られた分子内フラグメントの運動性に関する情報を考慮することで液晶相形成過程を総合的に解析する。

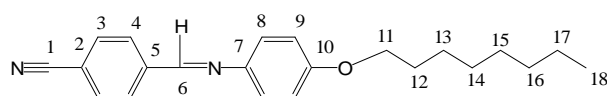


Fig. 1. Molecular structure of CBOOA and numbering of carbon atoms.

## 【実験】

CBOOA は宮島らによって合成された試料[2]を使用した。 $^{13}\text{C}$  NMR 測定には JEOL 製 EX-270 を使用し、大気圧下において磁場中で配向させた静止試料に対して温度範囲 345–388 K、共鳴周波数 67.94MHz で行った。各炭素核における  $T_1$  は  $\pi$ - $\tau$ - $\pi/2$  パルス系列を用いた反転回復法により測定した。DSC-Raman 同時測定には、PerkinElmer DSC 8500 と Raman Station 400 を接続した装置を使用した。試料 1.5 mg をアルミニウム製開放容器に入れ、円盤状の石英ガラスカバーで蓋をして、一定の厚みとした。CBOOA は DSC-Raman 測定前に  $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$  で冷却し、熱履歴を考慮した。DSC は窒素気流下、走査速度を  $2.0^\circ\text{Cmin}^{-1}$  とした。測定開始前にレーザー照射時に DSC の等温走査での温度制御が  $0.02^\circ\text{C}$  以内に収まる様に焦点およびレーザー強度の調整を行った。ラマン分光測定は、レーザー出力 100 mW で、1 回あたり 2 秒間照射し、 $3200\sim 200\text{ cm}^{-1}$  の範囲で測定した。

## 【結果と考察】

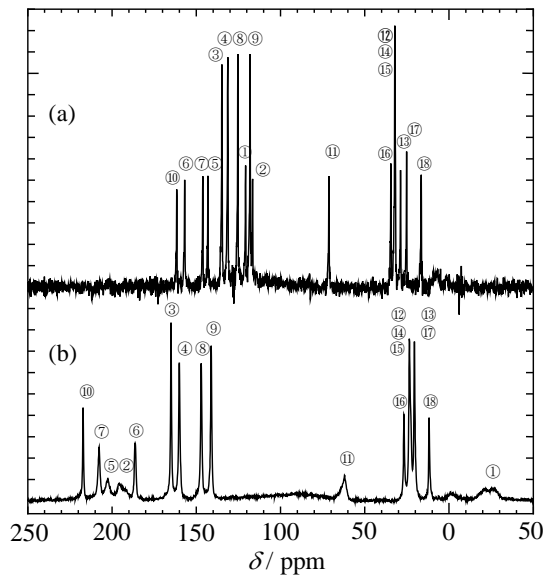


Fig. 2.  $^1\text{H}$ -decoupled  $^{13}\text{C}$  NMR spectra with field-aligned condition of CBOOA in the I phase (a) and in the  $S_{\text{Ad}}$  phase (b). The numbers indicate the results of the assignment of lines.

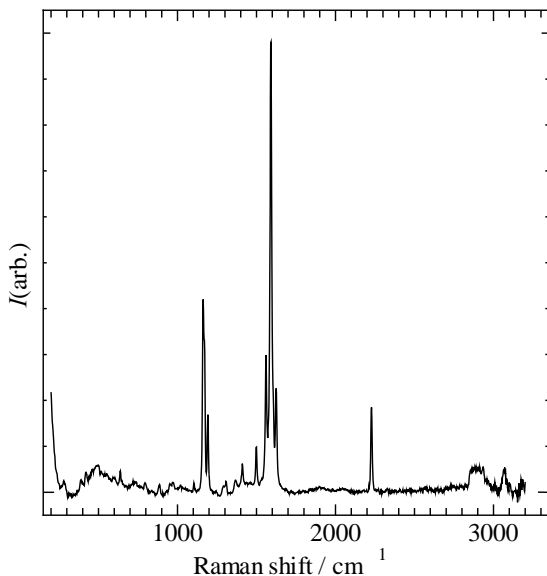


Fig. 3. Raman shift of CBOOA in  $S_{\text{Ad}}$  phase with first heating process.

Fig. 2 は、CBOOA の I 相および  $S_{\text{Ad}}$  相における固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す。液晶相における分子間相互作用の情報を保持している本スペクトルの  $T_1$  測定解析から、ほとんどの炭素核における  $T_1$  は、液晶相ではほぼ連続的な温度依存性を示す事が明らかとなった。しかし、分子末端シアノ基における  $T_1$  が他の炭素核とは全く異なる温度依存性を示した事から、CBOOA における液晶相形成過程には分子末端シアノ基付近に生じる相互作用が大きく関与する可能性が示唆された。

Fig. 3 は、CBOOA の  $S_{\text{Ad}}$  相における Raman 測定の結果を示す。帰属は参考文献 3, 4 を基に行なった。DSC-Raman 同時測定の結果、シアノ基に代表される幾つかのピークに、相転移に伴う強度変化およびピークのシフトが認められた。

[1] S. Hagiwara, Y. Iwama, and H. Fujimori, *Complex Systems*, 725 (2008).

[2] S. Miyajima, T. Enomoto, T. Kusanagi, and T. Chiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 1679 (1991).

[3] S. Venugopalan, J. R. Fernandes and G. V. Vani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 31, 29 (1975).

[4] S. Masubuchi, T. Akahane, K. Nakao and T. Tako, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 35, 135 (1976).