

3P080

シリカゲル細孔内における液晶 MBBA の DSC および NMR 測定

(日大院総合基) ○吉見 岳久, 萩原 祥子, 島 歩美, 藤森 裕基

DSC and NMR measurements of a liquid crystal, MBBA, confined within mesoporous silica

(Graduated School of Integrated Basic Sciences, Nihon University)

○Takehisa Yoshimi, Shoko Hagiwara, Ayumi Shima, Hiroki Fujimori

【緒言】液晶はメソスコピック領域を通じて階層的に形成される。この様なメソスコピック構造は様々な分子間相互作用が関与することで形成される。そのため、液晶相形成機構の解明にはこれらの分子間相互作用を明らかにする必要がある。そこでバルクとは異なる環境下で、液晶の相互作用距離を制限したとき、その物性にどのような変化が生ずるかを検討することを目的として研究を行った。試料として、*N*-(4-methoxybenzylidene)-4-butylaniline (MBBA, 図 1)を用いた。MBBA は結晶相として安定結晶相と準安定結晶相を持ち、さらに、大気圧下でネマチック液晶相を形成する物質であることが知られている[1]。融点はそれぞれ準安定結晶相が 294 K、安定結晶相が 295.3 K である。本研究では、MBBA を三次元細孔を有するシリカゲル CARiACT に充填し、示差走査熱量(DSC)測定および核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

【実験】MBBA は東京化成工業(株)社製を用いた。測定には、Bulk 試料およびシリカゲル細孔の細孔内容積に対して 80%程度の MBBA を充填した試料を用いた。

DSC 測定は SII ナノテクノロジー製 DSC120 を用い、 3 K min^{-1} の昇温速度で行った。NMR 測定は JEOL 製

ECA-500 を用い、磁場中で配向させた静止試料に対して温度 306 K(ネマチック相)および 322 K(等方性液体相)、共鳴周波数 125.82 MHz でプロトンデカップリング ^{13}C NMR 測定を行った。

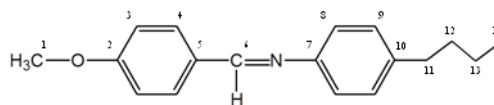


図 1. MBBA の分子構造.

【結果・考察】図 2 は Bulk および三次元シリカゲル細孔に充填した MBBA の DSC 測定の結果を示す。Bulk 試料の昇温過程においては結晶相からネマチック相への相転移に伴う吸熱ピーク(A, T_{CN})とネマチック相から等方性液体相への相転移に伴う吸熱ピーク(B, T_{NI})が観測された。シリカゲル細孔内に MBBA を充填すると、 T_{CN} が低温側へシフトすることが見出された。また、CARiACT Q15, 10 に充填した試料においては、200 K 付近にガラス転移(C)が観測された。次に、Bulk および CARiACT Q50 に充填した MBBA の NMR 測定結果を図 3 に示す。図中の番号は図 1 の炭素原子の番号に対応しており、NMR 吸収線の帰属は西山氏らの結果を参考に行った[2]。0~60 ppm 付近のピークはアルキル鎖部およびメトキシ基に対応しており、100~200 ppm 付近のピークは骨格部の炭素原子に対応している。Bulk 試料において等方性液体相から液晶相への転移に伴い、吸収線の低磁場シフトが見られた。これは磁場中で液晶分子が配向したことを示唆している。CARiACT Q50 に充填した試料では、等方性液体相においては Bulk 試料と同様の結果が得られた。しかし、液晶相においてアルキル鎖部およびメトキシ基、水素原子と結合している骨格部炭素は観測できたが、その他の炭素原子は観測できなかった。この理由に関しては現在調査中である。

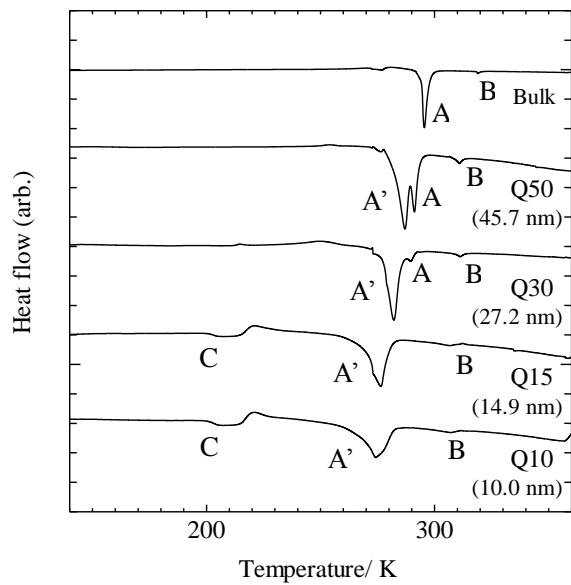


図 2. Bulk および三次元シリカゲル細孔に充填した MBBA の DSC 測定結果.

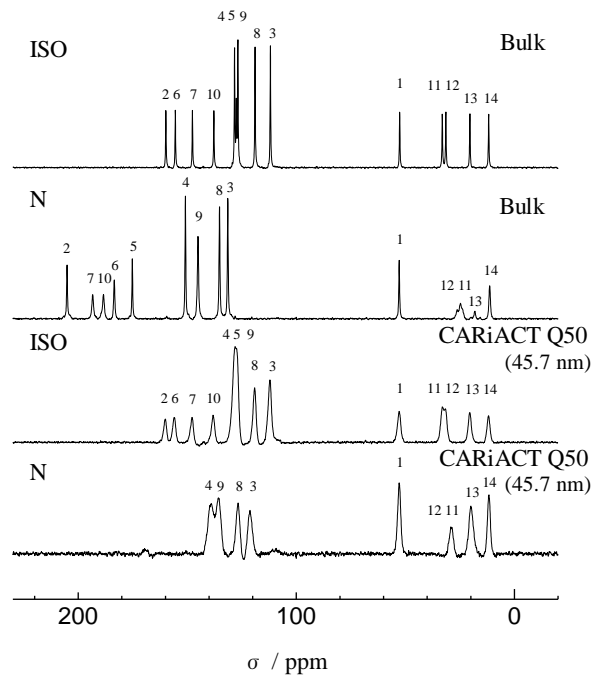


図 3. Bulk および CARiACT Q50 に充填した MBBA の NMR 測定結果.

[1] J. Mayer, T. Waluga and J. A. Janik, Phys. Lett., 41A, 102 (1972).

[2] Y. Nishiyama, A. Kubo and T. Terao, J. Magn. Reson., 158, 60 (2002).