

シリカゲル細孔内における液晶 MBBA の NMR 測定

(日大院総合基) ○吉見 岳久, 萩原 祥子, 藤森 裕基

NMR measurements of liquid crystal, MBBA, confined within mesoporous silica

(Graduated School of Integrated Basic Sciences, Nihon University)

○Takehisa Yoshimi, Shoko Hagiwara, Hiroki Fujimori

【緒言】液晶はメゾスコピック領域を通じて階層的に形成される。この様なメゾ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Bulk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(C')が $T_{C'N} = 294$ K、安定結晶相(C)が $T_{CN} = 295.3$ K、ネマチック液晶相(N)から等方性液体相(I)転移が $T_{NI} = 317$ K である。本研究では、MBBAをシリカゲル細孔に充填し、核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

【実験】MBBAは東京化成工業(株)製を用いた。測定には、Bulk試料およびシリカゲル細孔に、その細孔容積の約80%程度のMBBAを充填した試料を用いた。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範囲306 K(ネマチック相)から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およびスピン-格子緩和時間(T_1)測定を行った。

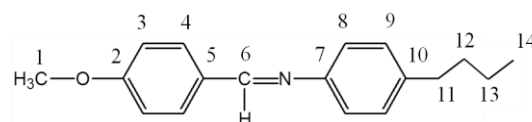
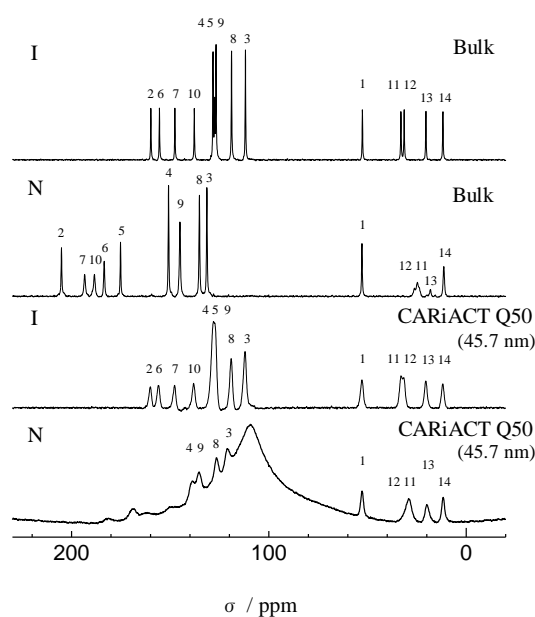


図1. MBBAの分子構造.

【結果・考察】図2はBulkおよびCARiACT Q50に充填したMBBAのNMR測定結果を示す。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[2]を参考に行った。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、液晶相において一部の骨格部炭素核が観測されなかった。この理由に関しては現在調査中である。また、100 ppm付近に大きく幅広なピークが観測された。これは、CARiACT Q50に充填することにより液晶分子の運動が阻害された結果が考えられるが、Yamadaらが示した二軸性の運動による結果とも考えられる[3]。

次に、Bulk試料の配向誘起シフト(Alignment

図2. BulkおよびCARiACT Q50に充填した試料のI相およびN相の ^{13}C NMRスペクトル.

Induced Shift, AIS)の大きさ、符号および温度依存性を各スペクトルで比較を行った。図4はその結果を示す。骨格部では大きなAIS値が見られた。アルキル鎖部では、AIS値はほぼ0であり、これはアルキル鎖部の大きな運動性を示している。同一フラグメントに属する炭素核のAIS値は同様な温度依存性を示すことが見られ、このことからAIS測定は静止状態液晶相の ^{13}C NMRスペクトル帰属を決定するのに有用な測定法となることが確認された。また、図4の白印はCARiACT Q50に充填した試料のAISを示す。この結果はCARiACT Q50内のMBBAは液晶相において、秩序度の低い液晶相を形成している可能性が考えられる。図5は骨格部炭素核のスピン-格子緩和時間(T_1)の測定結果を示す。 T_1 測定の結果からほとんどの炭素核はN相からI相にかけて連続的な温度依存性を示したが、骨格部炭素核C2, C5に関しては不連続な変化を示した。

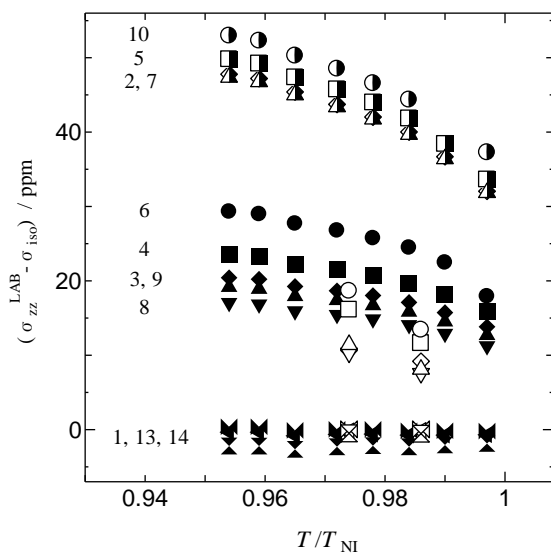


図3. Bulk 試料(黒および半黒印)およびCARiACT Q50に充填した試料(白印)のAIS温度依存性. 図中の数字は炭素の番号を示す.

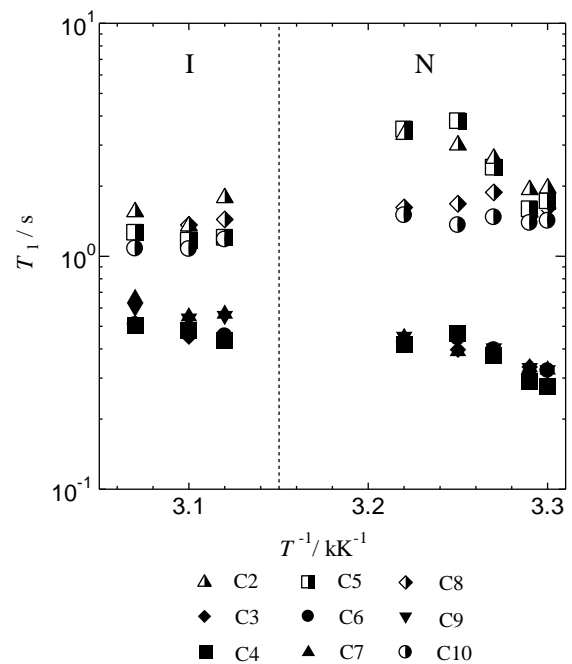


図4. 骨格部炭素核の T_1 測定結果.

[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).

[3] K. Yamada, K. Marumo, S. Kang, K. Deguchi, T. Nakai, T. Shimizu, and J. Watanabe, *J. phys. Chem. B*, 117, 16325-16335 (2013).