

2B10

## nOCBの結晶多形とその熱的挙動

(お茶大理) 呉 海萍 ○堀 佳也子

Thermal Behavior of Crystalline Polymorphs of nOCB

Wu Haiping and Kayako Hori

Department of Chemistry, Ochanomizu University,

Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112

Crystalline polymorphs of nOCB were investigated by using differential scanning calorimetry (DSC). The square-plate crystal form, which is composed of distinct smectic-like bilayer structure with infinite network of the proximity of CN groups, appears in common for each of all the homologues ( $n \geq 7$ ). It is in a metastable state for  $n=7, 8$ . On the other hand, it is the most stable state at room temperature and transforms to a higher-temperature crystalline phase, which is found in commercially available specimen as a supercooled phase, before it transforms to the smectic A for  $n \geq 9$ .

我々は液晶相における分子間相互作用を解明する試みの一つとして、系統的な単結晶 X線構造解析を行ってきた。4-シアノ-4'-アルコキシビフェニル (nOCB)系列の、 $n \leq 5$ については結晶構造が報告されていたので、 $n \geq 6$ について結晶構造解析を試みたところ、鎖長により、いくつかの結晶多形を得た。本報告では、これらの結晶多形間の熱力学的関係についてDSCの結果にもとづいて議論する。

[結果]  $n=7$ については正方形板状晶、針状晶を得たが、いずれも室温放置により劣化する準安定相である。正方形板状晶より得た白濁晶は最安定相と別の準安定相の混合状態であり、少なくとも4種類の結晶相が存在する。<sup>1)</sup>  $n=8$ については単結晶として正方形板状晶、針状晶の他に頂角が約  $40^\circ$ の柱状晶を得たが、いずれも室温放置により劣化する準安定相であり、市販試料中に見いだされる最安定相を含めて、4種の固相が識別された。<sup>2)</sup>

$n=9, 10, 12$ について単結晶化を行ったところ、正方形板状晶のみを得た。これらは、いずれも室温で見かけ上安定である。図1に9OCB板状晶の昇温速度を変えて行ったDSC結果を示す。低温側より吸熱ピーク I, II, 発熱ピーク III, 吸熱ピーク (IV), Vが存在する。ピーク Iは昇温速度が大きくなるにつれ高温側にずれ、シャープになり、昇温速度  $1.0 \text{ K min}^{-1}$  でピーク IIと重なっている。また、昇温速度  $1.0 \text{ K min}^{-1}$  以上で発熱ピーク

う はいびん・ほり かやこ

ク III が見られる。ピーク I は結晶間転移であると考えられるので、板状晶を  $0.2 \text{ K min}^{-1}$  で  $55^\circ\text{C}$  まで加熱し同一速度で室温まで降温後、再加熱すると、降温、再昇温時、いずれも I に相当するピークは現れない。そこで、このような熱処理を行った試料の粉末回折パターンを、もとの板状晶および市販試料のものと比較した (図 2) ところ、市販試料のものと一致した。

これらの結果より、ゆっくり昇温した場合にピーク I で生ずる高温結晶相は市販粉末試料と同一の相であると結論され、室温では板状晶の方が安定である。昇温速度が大きすぎるとピーク I で高温結晶相に転移せず、過熱して直接液晶相に転移する (ピーク II) が、これがひきがねとなって高温結晶相に安定化し (ピーク III)、ピーク V で液晶相へ転移する。昇温速度  $1.0 \text{ K min}^{-1}$  では 2 つのプロセスが重なっている。

10OCB、12OCB についても同様の結果を得た。よって、 $n \geq 7$  について共通に見られ、CN 基が 2 次元的に網目配列した二分子層からなる顕著な層状構造をとる正方形板状晶は、 $n \leq 8$  では準安定相であるが、 $n \geq 9$  において室温安定相であり、液晶相に転移する前に高温結晶相に転移する。この高温結晶相は過冷却しやすく、市販試料中に見いだされる。

- 1) 胡摩、堀、丹野、藤井、伊藤、日本化学会春季年会 2C540 (1992).
- 2) 辻、堀、日本熱測定学会 第30回年会 3A16 (1994).

