

3B509

赤外・ラマン分光法による70CBの相転移挙動に関する研究
 (早大 理工) ○丹野 淳二 伊藤 紘一
 (お茶女大 理) 胡摩 佳子 堀 佳也子

Infrared and Raman Scattering Study on Phase Transition of 70CB

Junji Tanno, Koichi Itoh, Yoshiko Koma* and Kayako Hori*
 Department of Chemistry, School of Science and Engineering,
 Waseda University, Shinjuku-ku, Tokyo 169 and *Department of
 Chemistry, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo 112

【緒言】

4-heptyloxy-4'-cyanobiphenyl (以下70CB) は、室温において針状晶を含む多形を示し、約54°Cから約74°Cの範囲でネマチック相を取ることが知られている。針状晶は図1のように、ヒフェニル部分のねじれ角は37及び39°で、アルキル鎖はall-trans型のコンフォメーションをとり、隣接するA,B分子間にはシアノ基を介した強い相互作用が存在する¹⁾。針状晶(結晶相I)のDSC曲線(図2、昇温速度0.2°C/min)は、約49°C付近で別の結晶形(結晶相II)に、約54°C付近でネマチック相に転移することを示すが、各転移点での熱的挙動はかなり複雑である²⁾。本研究では、針状晶をとる試料を一定速度で昇温させつつ(0.2°C/min)、赤外・ラマンスペクトルとDSCの同時測定を行うことにより、結晶相にある分子がどのような構造変化を経て液晶相に転移するかを調べた。

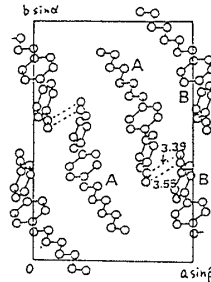


図1 針状晶のC軸投影図

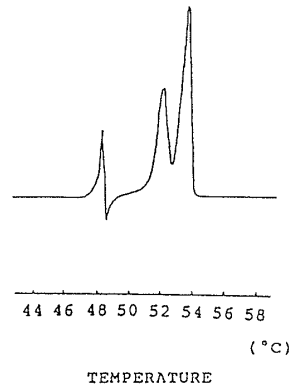


図2 針状晶のDSC曲線 (昇温速度 0.2°C/min)

【実験】

市販試料のエチルアルコール溶液から再結晶法で針状晶を得た。ラマンスペクトルは、ディスク状に成型した試料(以下多結晶試料と呼ぶ)について、マルチチャンネル検出器(プリンストンインストルメント社ICCD-576型)付分光器(スペックス社, Triplemate-1877型)で測定した。赤外スペクトルは、単結晶試料とKBrディスク試料について、JEOL社フーリエ変換顕微赤外測定ユニット(IR-MAU124型)を用いて測定した。試料温度の制御とDSCの測定は、メトラー社FP-82型ホットステージと同FP-84型を組み合わせて行った。

【結果】

図3(A),(B)は、それぞれ単結晶試料、KBrディスク試料のCN伸縮振動領域の赤外スペクトルの温度変化を、図4は、多結晶試料の対応するラマンスペクトルの温度変化を示す。結晶相IでCN伸縮振動は、2220 cm^{-1} 付近と2230 cm^{-1} 付近の2本に分裂する。これは、対称中心の関係にない2つのシアノ基間の相互作用の結果である。このことは、アルキル基を全て重水素化した試料(針状晶)の赤外・ラマンスペクトルが同様な分裂を示すことから確かめられた。図3(A)、図4から明かなように、49°C付近での結晶相IIへの転移

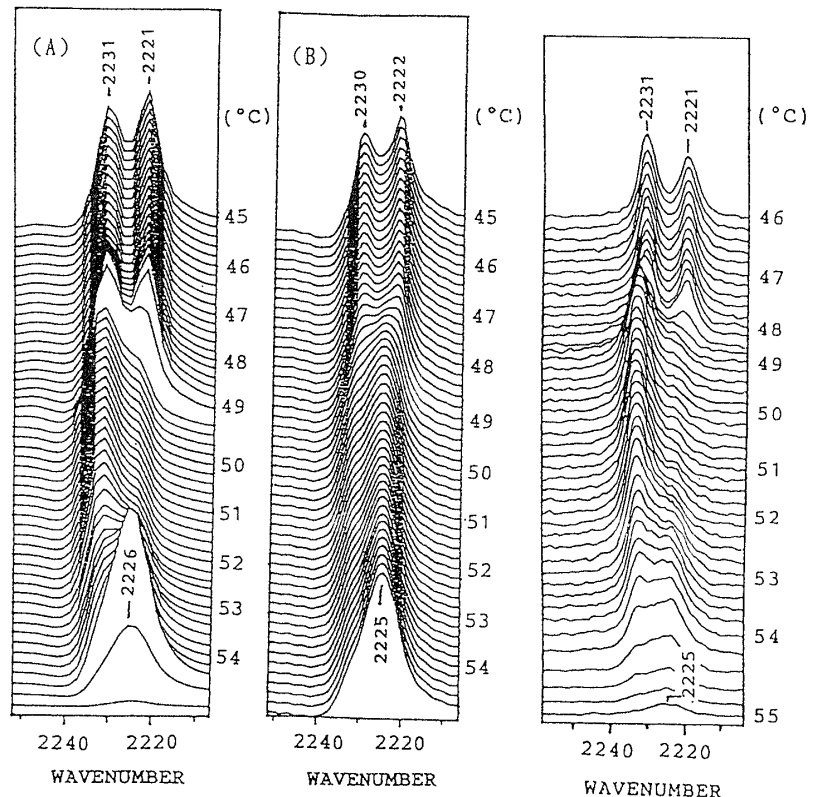


図3 赤外スペクトル (A)単結晶 (B)KBrディスク 図4 ラマンスペクトル(多結晶試料)

たんのじゅんじ いとうこういち こまよしこ ほりかやこ

により低波数側のバンドがほぼ消失し、シ/基間の相互作用様式に変化が生じている。ネマチク相(54°C)では、2226 cm^{-1} にプロトなバンドが観測され、シ/基間の相互作用が平均化されたことが分かる。一方、KBrディスクでは(図3(B))、49°C付近で結晶相 I のスペクトルから結晶相 II を経ずにネマチク相に対応するスペクトルへ直接変化している。図5は、多結晶状態のランスペクトル(1150-1300 cm^{-1})の温度変化である。1290 cm^{-1} 付近に見られるフェニル間のC-C伸縮振動のランス線が、結晶相 II への変化により1284 cm^{-1} にシフトし、転移にともなってC-C結合のねじれ角が変化することが分かる。図6(A)は、対応する領域の単結晶試料の赤外スペクトルの温度変化であるが、C-C伸縮振動の寄与があると考えられるバンドに1244 cm^{-1} (結晶相 I)→1252 cm^{-1} (結晶相 II)→1250 cm^{-1} (ネマチク相)のシフトが観測される。一方、KBrディスクでは(図6(B))、49°C付近で結晶相 I による1247 cm^{-1} のバンドのネマチク相に対応する1250 cm^{-1} へのシフトが見られ、図3(B)の結果に矛盾しない。図7は、単結晶試料の赤外スペクトル変化(950-1100 cm^{-1})である。重水素化試料の測定結果から、この領域に観測されるバンド(※印)は主としてアルキル基に帰属される。49°C付近の結晶相 I → II の転移では、アルキル基のコンフォメーション変化を示唆するスペクトル変化は観測されないのに対し、54°C付近でのネマチク相への転移に際してスペクトルの変化が観測され、all-trans型からgauche型を含む乱れた構造へと変化することが分かる。今後、各転移点付近でのスペクトル変化をより精密に測定し、70CBの構造変化の詳細を明かにしたいと考えている。

アルキル基全重水素化試料は、近藤昇一氏(東理大・理)からご恵与いただいた。顕微赤外スペクトルの測定には、村石修一、寺島博の両氏(日本電子株式会社)のご協力をいただいた。ここに感謝いたします。

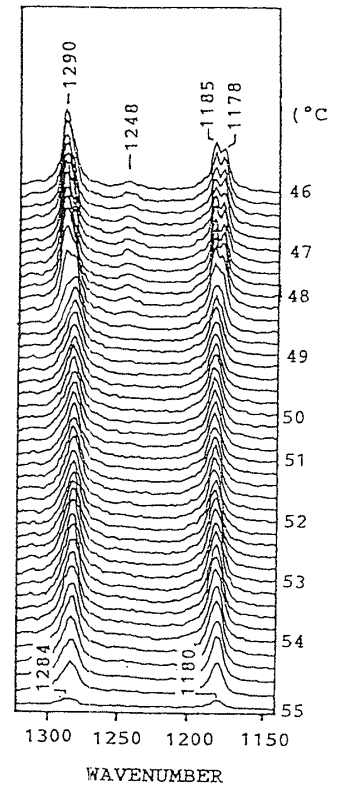


図5 ランスペクトル(多結晶試料)

- 1) 堀佳也子、胡摩佳子、内田朗、大橋祐二 本討論会 3F201 (1991)
- 2) 胡摩佳子、堀佳也子、丹野淳二、藤井秀治、伊藤紘一 日本化学会春期年会 2C540 (1992)

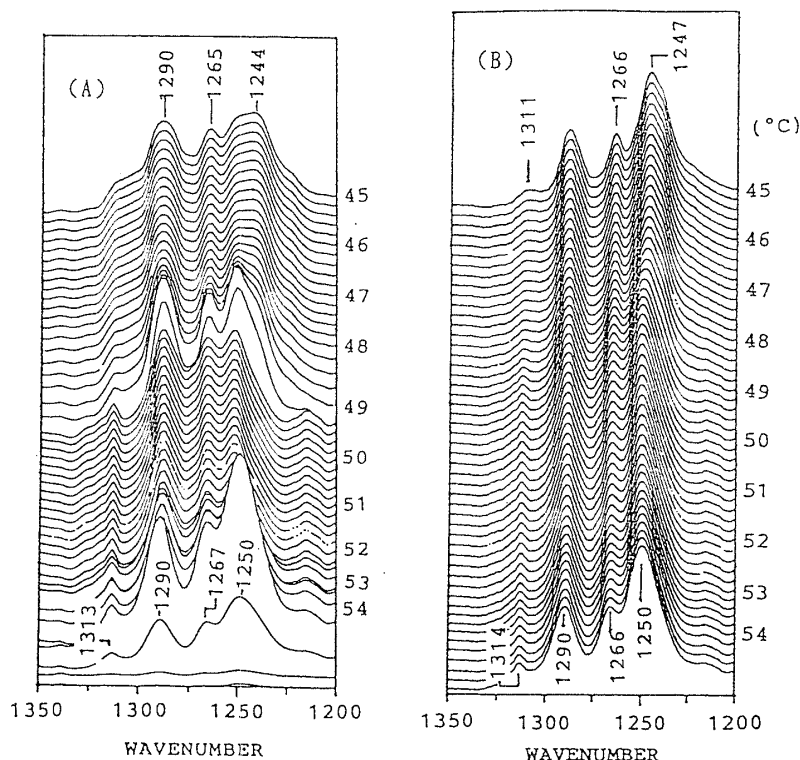


図6 赤外スペクトル (A)単結晶 (B)KBrディスク

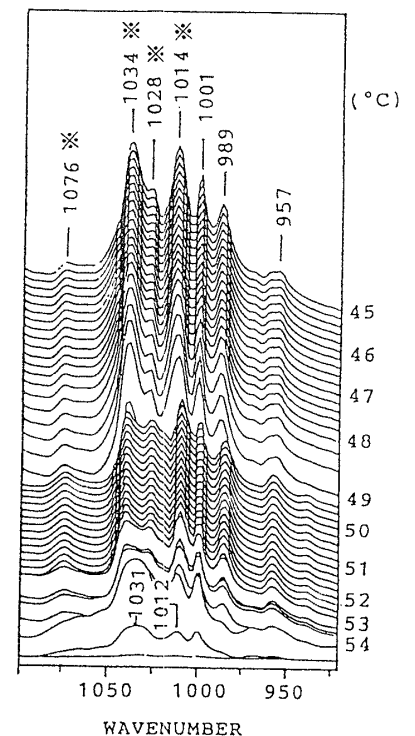


図7 赤外スペクトル 単結晶