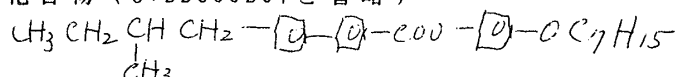


2Z01

固体高分解能 ^{13}C NMR による液晶の研究 (第1報) 4-Heptoxyloxy-phenyl(S)-4'-(2"-methylbutyl)biphenyl-4-carboxylate の低温スペクトル

(化技研) ○早水紀久子・柳沢 勝(お茶大理)堀佳也子・大橋裕二

Variable temperature solid-state high resolution ^{13}C NMR spectra of 5*BBC00B07 (NCL) K.Hayamizu and M.Yanagisawa and (Ochanomizu Univ.) K.Hori and Y.Ohashi
側鎖にアルキル基をもつ液晶物質はSm*C相をもち強誘電性を示すことが知られているがここでは表題化合物(5*BBC00B07と省略)



を取り上げ、固体高分解能 ^{13}C NMR の温度変化を測定して固体中の分子運動について知見をえたので発表する。5*BBC00B07は本年春の日化年会で発表したように、X線回折の結果、2分子が対をなして層状構造を形成し、分子は最も伸びきった形をとり、またこの2分子は立体的には異なった構造になっていることが分かっている。固体高分解能 ^{13}C NMR では、溶液及びIsotropic 相の場合のスペクトルと同様に、個々の炭素が良く分離したピークを示し、分子内での運動性について詳細がわかるので、温度変化して測定を行った。

(実験) 固体高分解能 ^{13}C NMR は JEOL FX-200 スペクトメータに温度可変 CP/MAS ユニットを付属して、50.10 MHz のスペクトルを得た。コンタクト時間は 3 ms、積算回数 100~200 回、平均測定時間約10分、MAS の回転速度 4.5 KHz、測定温度の安定性 $\pm 2^\circ\text{C}$ であった。

(結果と考察) 図1に常温の時の CDCl_3 溶液、CP/MAS、及びDipole Dephasing スペクトルを示す。スペクトルの帰属は溶液状態のデータを参考にして行ない、図の中に示した。固体のスペクトルでは 5*BBC00B07 の水素が結合した炭素シグナルがみえていない。これらの炭素を図に示したように a, b とする。FID シグナ

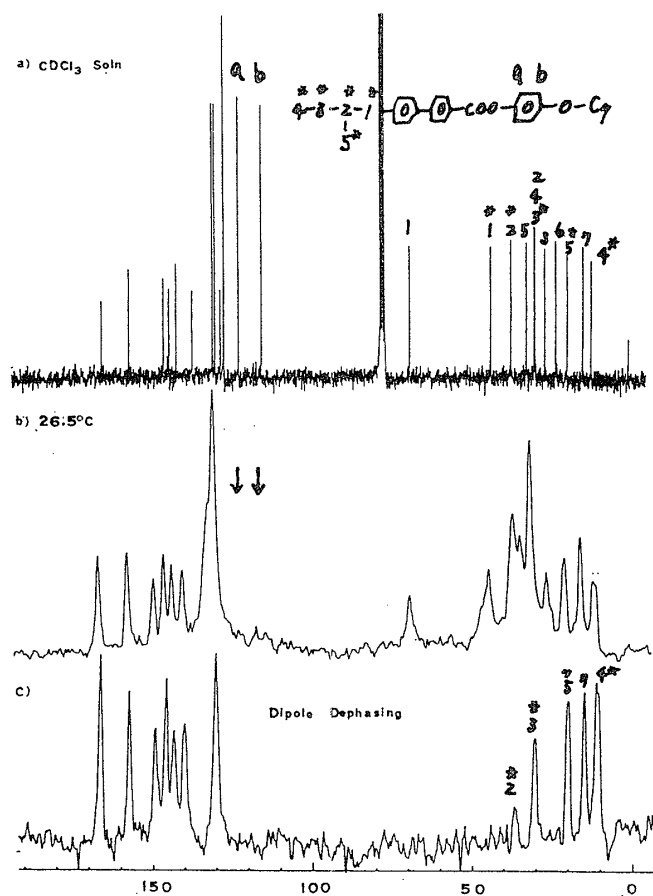


図1 5*BBC00B07の ^{13}C NMR スペクトル

a) CDCl_3 溶液 b) CP/MAS による固体高分解能 ^{13}C NMR c) Dipole-dephasing スペクトル

はやみずきくこ、やなぎさわまさる、
ほりかやこ、おおはしゆうじ

ルのサンプリング開始時間を遅らせて測定し、四級炭素だけを測定するDipole Depsingスペクトルでは芳香族領域でのシグナルの他に、側鎖領域でシグナルが観測されて、カイラルなアルキル基の炭素シグナルであることがわかった。この現象は、カイラルなアルキル基が常温において速い分子内運動をしていることを示唆しており、実際に固体 ^{13}C NMRの縦緩和時間を測定し、短い値を持つことで確認した。常温で水素が結合した炭素シグナルの一部がみえなくなる原因をあきらかにするために、低温におけるスペクトルを測定した。図2に温度変化を示す。 -30°C になると、a, b は各々ダブルットのシグナルを与えている。固体において運動のないときには、b の2つの炭素は等価でなくなり、異なった化学シフト値をもつことが知られているので、 -30°C のスペクトルは、5*BBC00B07の運動のない時の固体高分解能 ^{13}C NMRスペクトルである。徐々に温度を上げていくと、線幅は広くなり、collapse して再び線幅はシャープになる。これはよく知られた化学交換の2-Site プログラムであるので、定法にしたがってコンピューター解析をして、シミュレートしたパターンを図の中を含めた。求めた時定数をアレニウス・プロットして得られた活性化エネルギーは約3キロカロリーであった。シグナルa についても、同様な解析が可能であるが、シフト幅が小さいので行わなかった。このことは、固体でもベンゼン環平面がパラ軸の回りでゆっくりした分子内回転、ライブラレーションをしていることを示している。四級炭素はベンゼン平面の運動による影響を受けないので、シグナルの温度変化はみられない。5*BBC00B07（ビフェニル部分）の水素が結合した環炭素では、非等価になっても、化学シフトの差が少ないために、環の分子内回転についての情報は得られなかった。常温より高い温度で a, b のシグナルがみえない理由はあまり明確ではないが、X線回折であきらかになった、2つのサイト間の交換も1つの可能性と考えられる。また液晶物質では固体からメゾフェーズに転移するまえに前駆現象が現れることが知られており、分子全体の拡散運動などが始まったためにおこる現象の可能性もあるので、現在検討中である。

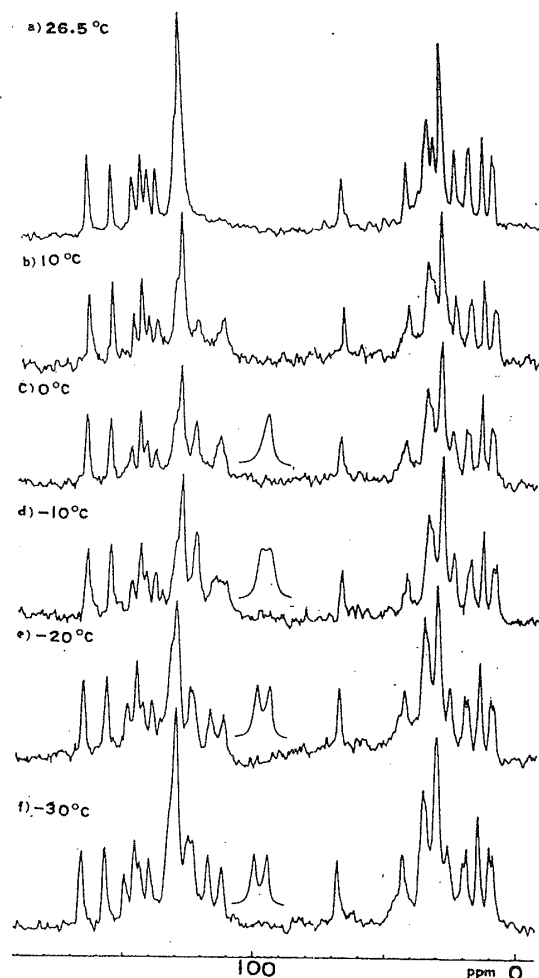


図2 固体高分解能 ^{13}C NMRの温度変化