

<sup>13</sup>C 固体核磁気共鳴法によるスメクチック液晶における  
キラリティと分子ダイナミクスの研究

平岡 一幸<sup>\*1</sup> 川崎 良太<sup>\*2</sup> 山本 愛実<sup>\*3</sup> 小宮 研一郎<sup>\*4</sup>

Chirality and Molecular Dynamics in Smectic Liquid Crystals  
Studied by <sup>13</sup>C Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Kazuyuki Hiraoka<sup>\*1</sup> Ryota Kawasaki<sup>\*2</sup> Manami Yamamoto<sup>\*3</sup> and Ken-ichiro Komiya<sup>\*4</sup>

We study molecular dynamics of chiral and achiral smectic liquid crystals by means of <sup>13</sup>C solid-state NMR spectroscopy with Larmor frequency at 100 MHz. The chiral and achiral smectic crystals used are *S*-4-(1-methylhexyloxy)carbonylphenyl 4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate [*S*-MH(6)POBC] and 4-(hexyloxy)carbonylphenyl 4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate [H(6)POBC], respectively. The <sup>13</sup>C spin-lattice relaxation time (*T*<sub>1</sub>) and the <sup>13</sup>C-NMR peak profile are analyzed to investigate an effect of chirality on the molecular dynamics. The <sup>13</sup>C-NMR analysis shows that mobility of carbons belonging to the aromatic core part is frozen during the transformation from the smectic to crystal phases in both liquid crystals. Mobility of the chiral carbon <sup>\*</sup>C23 of *S*-MH(6)POBC also degrades during the smectic-crystal transformation. However, any mobility change of the achiral carbon C23 of H(6)POBC is not detected in the whole temperature range observed.

1. 緒言

キラリティの導入による対称性の制御は分子材料の機能設計において重要であり、電子材料の開発研究においては強誘電性液晶<sup>1,2)</sup>や非線形光学材料<sup>3)</sup>の発展をもたらした。これらの研究において巨視的な対称性の制御は成功しているものの、分子の形やダイナミクスにまで遡った機能発現に関する組織的な議論は途上である<sup>4-22)</sup>。例えば、アキラルな系のスメクチック C(SmC)相は結晶点群 C<sub>2h</sub>に属するが、不斉炭素を導入したキラルスメクチック C(SmC<sup>\*</sup>; <sup>\*</sup>はキラルの意味)相は鏡映対称性が失われ焦電結晶 C<sub>2</sub>となり自発分極が許され強誘電性となる<sup>1)</sup>。しかし分子ダイナミクスの観点から、直接自発分極の発現機構を観測した例はほとんどない<sup>4-11)</sup>。

本研究ではキラリティ導入により自発分極が発現する SmC 相を呈する液晶性化合物を取り上げ (以下では「液晶性化合物」を単に「液晶」と呼ぶ)、<sup>13</sup>C 核磁気共鳴法 (<sup>13</sup>C-NMR)を用いて液晶分子を構成する各炭素原子の運動性を観測することで、キラリティと分子運動の関係を研究した<sup>15-21)</sup>。不斉炭素を有するキラル液晶とその同族体のアキラル液晶の両方について、共鳴ピークのプロファイル解析ならびにスピン-格子緩和時間(*T*<sub>1</sub>)測定を行った。その結果、骨格部やアルキル鎖炭素の多くにおいてキラリティ導入によるダイナミクスへの影響は確認されなかったが、キラリティを担う C23 と<sup>\*</sup>C23 (Fig.1 の化学構造を参照)の間には有意な運動性の差が認められた。

2. 実験

2.1 試料

キラルスメクチック液晶として *S*-4-(1-methylhexyloxy)carbonylphenyl 4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate [*S*-MH(6)POBC]、アキラル液晶としてその同族体である 4-(hexyloxy)carbonylphenyl 4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate [H(6)POBC]を用いた。両液晶とも文献に基づき研究室で合成し実験に供した<sup>22)</sup>。文献を参考にして示差走査型熱量測定(DSC)と偏光顕微鏡観察を用いて確認した両液晶の相系列は Table 1 の通りである<sup>22,23)</sup>。Table 1 中の Iso、Sm、Cryst はそれぞれ等方的液体相、スメクチック相、結晶相を示す。H(6)POBC の相系列に記した SmX 相は SmI 相もしくは SmF 相と推察されるが最終的な同定は今後の課題である<sup>4)</sup>。尚、DSC 測定は冷却速度 0.5°C/min で行った。

Table 1 Phase sequence of samples.

S-MH(6)POBC :
Iso-(151°C) -SmA- (127°C) -SmC <sup>*</sup> - (70°C) -SmI <sup>*</sup> - (59°C) -Cryst
H(6)POBC :
Iso- (190°C) -SmA- (119°C) -SmC- (95°C) -SmX- (54°C) -Cryst

2.2 固体 NMR 測定

溶液試料の NMR 測定では、測定対象となる分子の運動が非常に速いため、磁場遮蔽テンソルの異方性がキャンセルされ等方的になり鋭い共鳴ピークが観察される。他方、結晶や高次の液晶など分子運動が制限・凍結された固体試

<sup>\*1</sup> 東京工芸大学 生命環境化学科/ナノ化学科 教授 <sup>\*2</sup> 東京工芸大学 生命環境化学科 学部 4 年生

<sup>\*3</sup> 東京工芸大学 ナノ化学科 学部 4 年生 <sup>\*4</sup> 東京工芸大学工業化学専攻 博士前期課程

2014 年 9 月 25 日 受理

料の場合は、磁場遮蔽テンソルの異方性のため共鳴ピークがブロードになる。近年では、(1)式で表される配向秩序パラメータ  $S$  が見かけ上ゼロとなる魔法角( $\theta \sim 54.44^\circ$ )にて試料を回転させながら測定する魔法角回転(magic angle spinning)法が開発され、固体試料においても高分解能 NMR スペクトルが得られるようになった<sup>24,25)</sup>。

$$S = (1/2)(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad \dots\dots\dots(1)$$

また、固体 NMR 測定の場合、一般に観測核は  $^{13}\text{C}$  に限られ、本研究においても  $^{13}\text{C}$  を観測した。 $^{13}\text{C}$  は自然界における存在比率が低く磁化エネルギーが拡散しにくいので、計測時間が極端に長くなり NMR 測定は難しい。そのため、 $^{13}\text{C}$  と  $^1\text{H}$  の分極交差により磁化エネルギーを移動し、計測時間を短くして NMR 測定を行うことが一般的である(交差分極法: cross-polarization 法)<sup>25,26)</sup>。

本研究では等方的液体相からいくつかのスメクチック液晶相を経て結晶相へ達する逐次相転移を示す試料を対象として、上述の交差分極法と魔法角回転法を併用した CP/MAS (cross-polarization / magic angle spinning) 法を用いて  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行った<sup>15-21)</sup>。測定には日本電子製の固体高分解能フーリエ変換型核磁気共鳴装置 EX-400WB を用い、共鳴周波数(ラーモア周波数)100MHz にて計測した。得られた高分解能スペクトルについて、各共鳴ピークの半値幅(full width at half maximum: half width)を評価した。待機時間(PD)7 秒、積算回数 1000 回以上で計測を行った。

加えて Torchia のパルス系列を用い<sup>27)</sup>、スピン-格子緩和時間( $T_1$ )を計測した。予備実験における  $T_1$  の値を目安にしてその 5 倍程度の PD を設定して計測を行った(スメクチック相では PD を 22 秒、結晶相では 100 秒)。積算回数は 200 回以上とした。

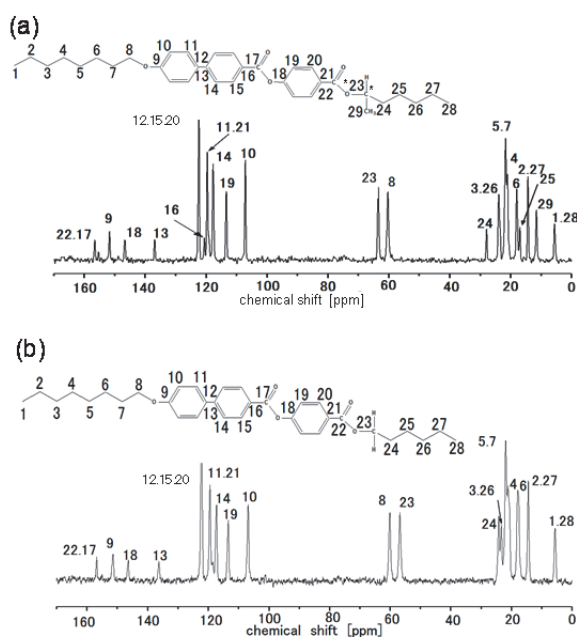


Fig.1  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of (a)  $S\text{-MH}(6)\text{POBC}$  and (b)  $\text{H}(6)\text{POBC}$  at  $135^\circ\text{C}$  in the  $\text{SmA}$  phase.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 共鳴ピークのプロファイル解析

##### 3.1.1 CP/MAS 法によるスメクチック液晶の測定<sup>18)</sup>

Fig.1(a)と(b)に  $S\text{-MH}(6)\text{POBC}$  と  $\text{H}(6)\text{POBC}$  の化学構造ならびにスメクチック A( $\text{SmA}$ )相における  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。なお、化学構造中にある炭素の番号は  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおける共鳴ピークの帰属番号である<sup>12,13,16)</sup>。CP/MAS 法を用いることにより、 $S\text{-MH}(6)\text{POBC}$  と  $\text{H}(6)\text{POBC}$  の両試料とも、1 次元結晶・2 次元液体であるスメクチック液晶相において、分子を構成している各炭素の識別が可能な高分解能スペクトルが得られた。

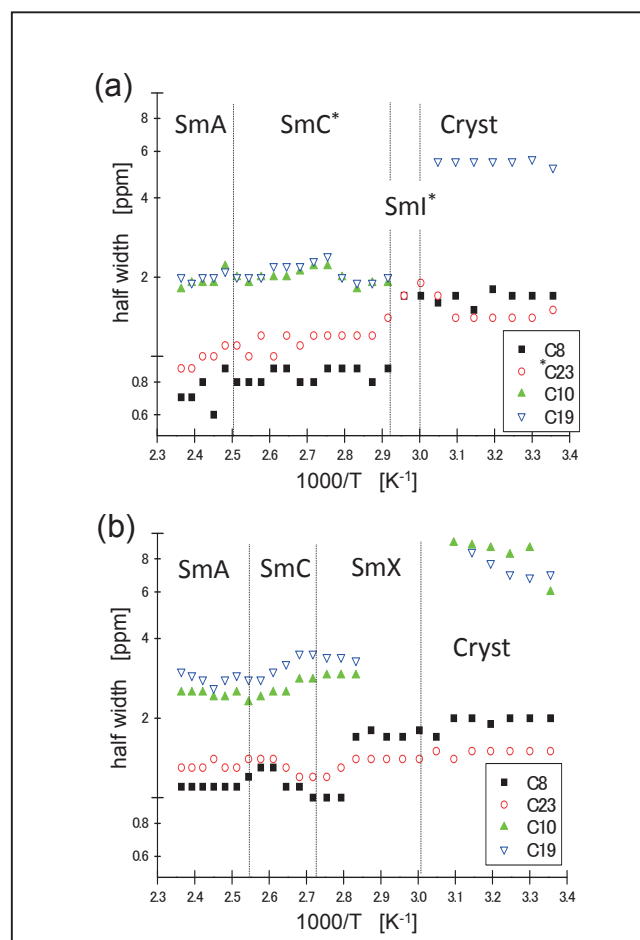


Fig.2 Temperature dependence of half width for some typical peaks in  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of (a)  $S\text{-MH}(6)\text{POBC}$  and (b)  $\text{H}(6)\text{POBC}$ .

##### 3.1.2 半値幅解析による分子運動の考察<sup>21)</sup>

今回の実験では高分解能スペクトルを得るため MAS 法を用いている。スメクチック液晶相は 1 次元結晶であるが、層内の分子秩序は液体的であるため、磁場方向に容易に分子配向し魔法角の効果が充分発揮されるため Fig.1 のような高分解能スペクトルが得られたと考えられる。一方、高次のスメクチック相や結晶相へ転移すると、分子運動性が制限される。そのため相転移により生じた配向の乱れが静磁場により再配列されず、磁場遮蔽テンソルが不均一とな

り共鳴ピークの chemical shift に分布をもたらす半値幅の増加が予想される。半値幅はスピン-スピン緩和  $T_2$  にも依存するが今回の測定温度範囲では  $T_2$  は一定と考えられるので、ここでは分子運動性の低下が半値幅増加の主な原因と仮定して考察を行った<sup>18,28)</sup>。

Fig.2(a)にキラル液晶 S-MH(6)POBC における骨格部炭素(C10; C19)とその近傍炭素(C8; C23)の半値幅の温度依存性を示す。骨格部炭素 C10 は、液晶相から結晶相への相転移に伴い半値幅を正確に求められないほどブロードになったので結晶中はプロットしていない。骨格部炭素 C19 は液晶相中において 2ppm 程度だった半値幅が結晶相への転移に伴い不連続に 6~8ppm へ増加した。骨格部炭素は液晶相から結晶への相転移に伴い分子運動が凍結し分子運動性が著しく低下するため、不連続かつ大幅に半値幅が増加したと考えられる。

骨格部近傍の C8 においても半値幅が 0.8ppm から 2ppm 程度へ不連続に増加しており、骨格部の分子運動凍結の影響を受けて分子運動が低下していることがわかる。さらに、キラリティを担う<sup>\*</sup>C23 の場合も、C8 と同様に骨格部の分子運動凍結の影響を受け、スメクチック液晶-結晶相転移において不連続かつ急激に半値幅が増加している。

Fig.2(b)にアキラル液晶 H(6)POBC における骨格部炭素(C10; C19)とその近傍炭素(C8; C23)の半値幅の温度依存性を示す。H(6)POBC の骨格部炭素(C10; C19)は、キラル液晶 S-MH(6)POBC の場合と同様に、液晶相から結晶相への相転移に伴い分子運動性が低下するため、半値幅が 3ppm から 8ppm 程度まで不連続に増加している。骨格部近傍の C8 においても、S-MH(6)POBC の場合と同様に骨格部の分子運動凍結の影響を受け、スメクチック液晶-結晶相転移において半値幅が 1ppm から 2ppm 程度に不連続に増加している。一方、キラリティに関わる C23 の場合、液晶相から結晶相にかけて半値幅の値はほぼ一定で、分子運動性に変化がないことを示唆している。これは上述のキラル液晶 S-MH(6)POBC のキラル炭素<sup>\*</sup>C23 の挙動と異なり、不斉炭素から非不斉炭素となることで分子運動が影響を受けたことを示している。

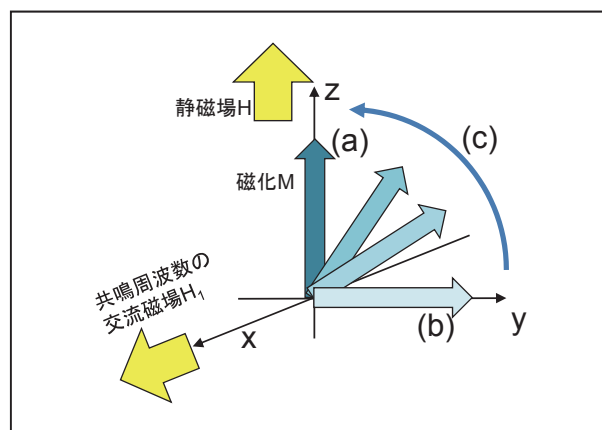


Fig.3 Schematic figure of spin-lattice relaxation time  $T_1$ .

### 3.2 スピン - 格子緩和時間 ( $T_1$ ) 測定

#### 3.2.1 $T_1$ と分子運動の関係について<sup>29,30)</sup>

実験結果を考察する前に  $T_1$  と分子運動の関係を以下にまとめる。z 方向の静磁場 H 中に静置した際の試料の磁化を M とすると、Fig.3 中の(a)のように磁化 M は z 方向を向く。H と垂直方向 (x 方向) に共鳴周波数  $L_0$  の交流磁場  $H_1$  を印加すると、磁化 M は yz 面内を回転して y 方向に達する[Fig.3 中の(b)]。y 方向に達した時点で交流磁場  $H_1$  を切ると、磁気共鳴により励起されたスピンエネルギーを散逸しながら磁化 M は元の z 方向に戻る[Fig.3 中の(c)]。この戻る過程において、格子振動や分子回転運動としてエネルギーを散逸する過程をスピン-格子緩和と呼び、緩和にかかる時間をスピン-格子緩和時間  $T_1$  と呼ぶ。

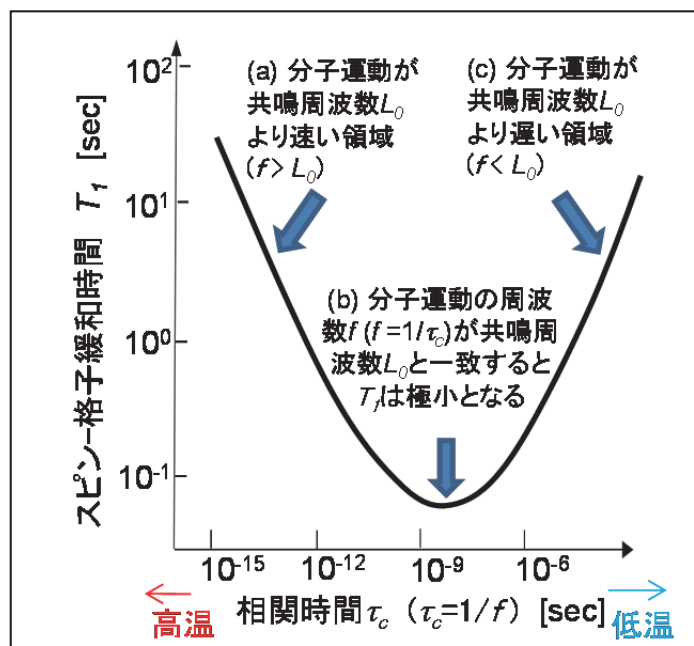


Fig.4 Relationship between spin-lattice relaxation time  $T_1$  and correlation time of molecular motion  $\tau_c$ . Here,  $f$  and  $L_0$  are molecular motional frequency and resonance frequency, respectively.

$T_1$  は分子運動の速さに大きく依存する。Fig.4 に  $T_1$  と分子運動の速さとの関係を示した。ここで励起する交流磁場  $H_1$  の共鳴周波数を  $L_0$  とし、分子運動の周波数を  $f$ 、その逆数である相関時間を  $\tau_c$  (分子運動の 1 周期にかかる時間) とする。温度の上昇に伴い分子運動は速くなるので、Fig.4 に記載した通り、「分子運動が速い( $\tau_c$  が短い)=高温」、「分子運動が遅い( $\tau_c$  が長い)=低温」として、 $T_1$  と温度との関係をまとめることができる。分子運動の周波数  $f$  が共鳴周波数  $L_0$  より高い高温側から冷却すると  $T_1$  は温度の低下に伴い減少する[Fig.4 における(a)の領域、 $f > L_0$ ]。分子運動の周波数  $f$  が共鳴周波数  $L_0$  と同程度になるとエネルギーの散逸効率(緩和効率と呼ぶ)が最大となり  $T_1$  は極小を示す[Fig.4 における(b)の領域、 $f \sim L_0$ ]。さらに温度が低下すると  $T_1$  の値は上昇する[Fig.4 における(c)の領域、 $f < L_0$ ]。これらの挙動は BPP (Bloembergen, Purcell, Pound)理論に基づ



いた(2)式を用いて表すことができる<sup>15,25,31)</sup>。

$$\begin{aligned} (1/T_1) = & (\gamma_C^2 \gamma_H^2 h^2 / r^6) \{ (\tau_c / 10) / (1 + (\omega_H - \omega_C)^2 \tau_c^2) + \\ & (3 \tau_c / 10) / (1 + \omega_C^2 \tau_c^2) + \\ & (6 \tau_c / 10) / (1 + (\omega_H + \omega_C)^2 \tau_c^2) \} \end{aligned} \quad \dots\dots(2)$$

但し、 $\gamma_C$ : C の磁気回転比,  $\gamma_H$ : H の磁気回転比,  $h$ : Planck 定数,  $r$ : C-H 間の距離,  $\omega_H$ : H の共鳴周波数,  $\omega_C$ : C の共鳴周波数,  $\tau_c$ : C の分子運動の相関時間。

分子運動の周波数  $f(f=1/\tau_c)$  と共鳴周波数  $L_0$  に注目し、Fig.4 に示した  $T_1$  の温度依存性を考察しよう。磁気共鳴により励起したスピンエネルギーをスピン - 格子緩和として散逸する場合、散逸に寄与する分子運動の周波数  $f$  が共鳴周波数  $L_0$  と一致するとき最も緩和効率が良くなることが重要である。初めに  $L_0$  より遅い分子運動成分が多い低温側を考える[Fig.4 における(c)の領域]。低温側では  $L_0$  より遅い分子運動成分が多いので緩和効率が悪く  $T_1$  の値が大きい。温度の上昇に伴い  $L_0$  と同じ周波数を持つ分子運動が増すため緩和効率が上昇し  $T_1$  が減少する。

さらに温度が上昇し  $L_0$  と同じ周波数を持つ分子運動が最も多くなったとき、交流磁場  $H_1$  で励起されたエネルギーが効率よく分子運動として散逸されるので、緩和効率が最大となりスピン-格子緩和時間  $T_1$  が最小となる[Fig.4 における(b)の領域]。

次に、共鳴周波数  $L_0$  より速い分子運動成分が多い高温側を考えよう [Fig.4 における(a)の領域]。この領域で温度を上昇させると、交流磁場  $H_1$  より速く動く分子が多くなり、スピン状態間を遷移させる共鳴周波数  $L_0$  と同じ周波数を持つ分子運動の成分が少なくなる。共鳴周波数より著しく高い周波数を持つ分子運動は、交流磁場  $H_1$  により励起されたエネルギーの散逸に寄与しない。そのために温度の上昇に伴い緩和効率が悪くなり  $T_1$  が増加する。

以上をまとめることで、 $T_1$  の絶対値と温度依存性の傾きの正負により、観測核(本研究では炭素原子)の運動の速さを示す相関時間  $\tau_c$  を見積もることができる。次項以降ではそのことを利用して、測定した  $T_1$  から液晶分子を構成する各炭素レベルの分子運動を解析する。

### 3.2.2 $T_1$ の測定結果

#### (1) 骨格部炭素の $T_1$ 測定<sup>16,17,20)</sup>

Fig.5(a)にキラル液晶である S-MH(6)POBC における骨格部炭素(C10; C19)のスピン-格子緩和時間  $T_1$  の温度依存性を示す。C10 と C19 の両者とも、等方(Iso) 相から SmA 相への転移温度直下[(1000/T)~2.35]における  $T_1$  の値は約 1 秒である。SmA 相と SmC\* 相の温度領域においては冷却に伴い  $T_1$  が減少している。これは 3.2.1 で解説した通りスピン-格子緩和過程を担う分子運動の周波数が共鳴周波数  $L_0$  (ここでは 100MHz)に比べ高いことを示している[Fig.4 における(a)の領域に相当]。また、SmC\*-SmI\* 相転移温度直上

[(1000/T)~2.8 近傍]における  $T_1$  は 0.2 秒程度である。今回の測定では明確な  $T_1$  の極小は観察できていないが、S-MH(6)POBC の同族体の S-MHPOBC を用いた先行研究により SmC\* 相において  $T_1$  極小が報告されており<sup>15)</sup>、その際の  $T_1$  の値が 0.2 秒程度と今回の測定値と一致する。このことから SmC\*-SmI\* 相転移温度直上の分子運動の周波数は 100MHz 程度であると推察される。さらに冷却しメクチック液晶相から結晶(Cryst)相へ相転移すると分子運動が凍結し  $L_0$  より著しく遅くなるため、 $T_1$  は 0.2 秒程度から 10~30 秒へと不連続に上昇する[Fig.5(a)の(1000/T)~3.00 近傍]。結晶相内においては分子運動が  $L_0$  より遅いため、温度の低下に伴い  $T_1$  の値が上昇する傾向にある[Fig.4 における(c)の領域に相当]。

尚、SmC\* 相における誘電測定や非線形光学測定から、分子長軸周りの回転運動の緩和が 100MHz 台に現れることが報告されている<sup>9-11)</sup>。このことから、今回測定した骨格部炭素の  $T_1$  を支配しているのは分子長軸周りの回転運動であると推察される。

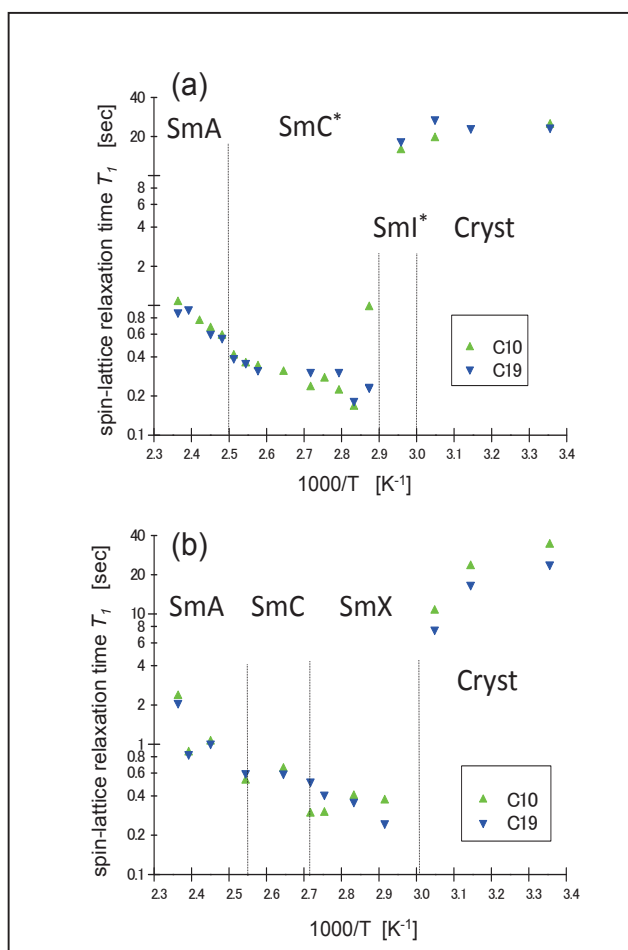


Fig.5 Temperature dependence of spin-lattice relaxation time  $T_1$  of carbons belonging to the aromatic core part. (a) S-MH(6)POBC and (b) H(6)POBC.

Fig.5(b)にアキラル液晶である H(6)POBC における骨格部炭素(C10; C19)の  $T_1$  の温度依存性を示す。今回観測した液晶相から結晶相の領域において、キラル液晶である

S-MH(6)POBC とほぼ同様な挙動を示した。すなわち、スメクチック相の温度領域 (SmA 相、SmC 相、SmX) においては分子運動が  $L_0$  より速いため、温度低下に伴い  $T_1$  が 1~2 秒程度から 0.2 秒程度まで減少している。さらに冷却し結晶相へ相転移すると分子運動が凍結し  $L_0$  より著しく遅くなるため、 $T_1$  は 0.2 秒程度から 10~30 秒程度へと不連続に上昇する。

3.1.2 で述べた半値幅解析による分子運動の考察結果と同じく、以上に示した  $T_1$  の温度依存性の測定結果からも、キラル液晶 S-MH(6)POBC とアキラル液晶 H(6)POBC のいずれの場合も骨格部炭素(C10; C19)は液晶相から結晶相への相転移により分子運動が凍結すると考えられる。両液晶の  $T_1$  の温度依存性の比較からは、キラリティの有無による有意な差は認められなかった。

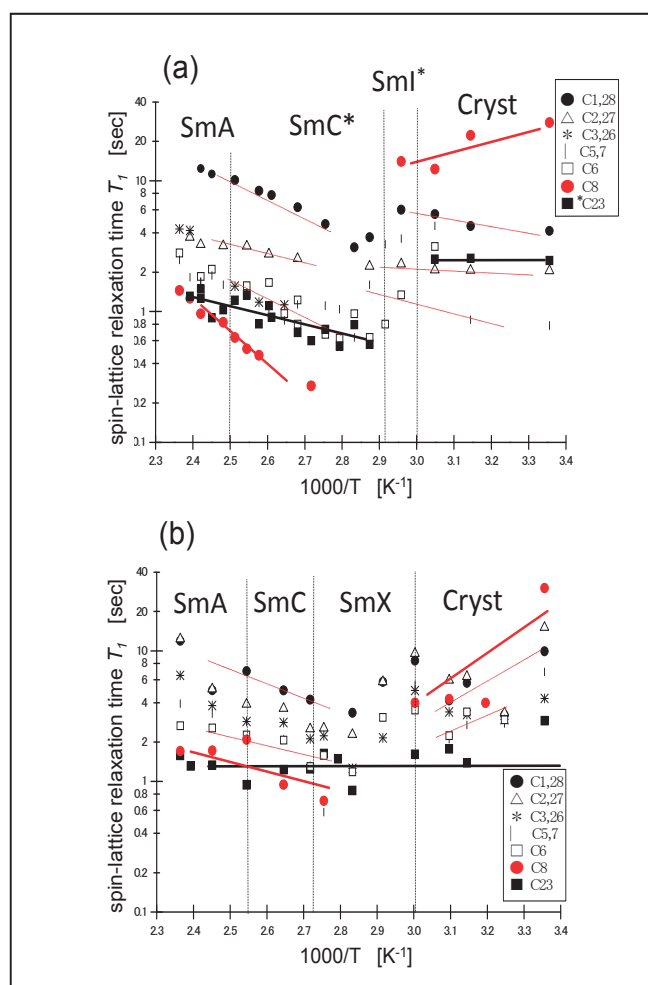


Fig.6 Temperature dependence of spin-lattice relaxation time  $T_1$  of flexible chain carbons. (a) S-MH(6)POBC and (b) H(6)POBC.

## (2) アルキル鎖炭素の $T_1$ 測定<sup>20)</sup>

Fig.6(a)にキラル液晶S-MH(6)POBCにおけるアルキル鎖炭素(C1,28; C2,27; C3,26; C5,7; C6; C8; \*C23)の  $T_1$  の温度依存性を示す。まず、SmA 相と SmC\*相の温度領域における C1,28 の挙動に注目して考察しよう。Iso 相から SmA 相への相転移直下[(1000/T)= 2.35 近傍]におけるアルキル鎖末

端炭素 C1,28 の  $T_1$  の値は 10 秒程度と、Fig.5 に示した 2 つの液晶の骨格部炭素(C10; C19)の値(1 秒程度)に比べてかなり大きい。これは分子運動の周波数  $f$  が共鳴周波数  $L_0$  よりかなり高いため緩和効率が悪いことを示している。SmA 相から SmC\*相にかけての温度領域が Fig. 4 における (a)の領域、すなわち  $f > L_0$  の領域、に相当するため、冷却に伴い  $T_1$  の値が減少している。

次に SmA 相と SmC\*相の温度領域における他の炭素を総合的に考察しよう。この温度領域における C1,28、C2,27、C3,26、C5,7、C6、C8 いずれの炭素も、 $T_1$  は冷却とともに減少しており、共鳴周波数  $L_0$  より速い分子運動であることがわかる。また各炭素の  $T_1$  の値を比較すると、末端から骨格部に近づくにつれて小さくなっており、徐々に動きが制限され分子運動の周波数  $f$  が低くなり共鳴周波数  $L_0$  に近づいていることがわかる。

一方、結晶相におけるアルキル鎖炭素の  $T_1$  の挙動は複雑である。C1,28、C2,27、C5,7 では、末端から骨格部に近づくにつれて  $T_1$  の値は小さくなる。一方、C6、C8 とさらに骨格部に近づくと共に  $T_1$  の値は大きくなっている。この複雑な挙動も骨格部に近づくにつれ分子運動が束縛されることで説明できる。すなわち、末端の C1,28 は最も自由度があり分子運動性が高い。C2,27、C5,7 と骨格部に近づくにつれて、分子運動が束縛され分子運動の周波数  $f$  が低下し共鳴周波数  $L_0$  に近づくため  $T_1$  の値は減少する[Fig.4 における(a)の領域]。C5 近傍において分子運動の速さが  $L_0$  に最も近づき  $T_1$  の値が最小となる。さらに C5 より骨格部に近い炭素では分子運動がさらに遅くなり  $L_0$  以下となる[Fig.4 における(c)の領域]。そのため C6 と C8 では、骨格部に近づくにつれて  $f$  と  $L_0$  の値の差が大きくなるため緩和効率が悪くなり  $T_1$  の値が増加したと考えられる。加えて、 $L_0$  より分子運動が速いと推察した C1,28 の  $T_1$  の値は結晶相中において冷却に伴い減少し、 $L_0$  より遅いと推察した C8 の  $T_1$  の値は冷却に伴い増加しており、この推察が妥当であることを示している。

既に述べたように、骨格部では分子長軸周りの回転運動が  $T_1$  を支配していると推察した。一方、アルキル鎖炭素の  $T_1$  の場合、分子長軸周りの回転運動に加えて分子内コンフォメーション変化にも影響されると推察される。今回測定した  $T_1$  の結果は、アルキル鎖末端に近づくにつれコンフォメーション変化の寄与が大きくなることを示していると考えられる<sup>16)</sup>。

Fig.6(b)にアキラル液晶 H(6)POBC におけるアルキル鎖炭素の  $T_1$  の温度依存性を示す。次項で後述するキラリティに深く関わる C23 を除いて、アルキル鎖炭素における  $T_1$  の挙動は、S-MH(6)POBC とほぼ同様であり、キラリティによる分子運動への影響は確認できなかった。

## (3) キラル炭素と骨格部近傍炭素の $T_1$ 測定<sup>20)</sup>

最後に、キラリティに直接関わる S-MH(6)POBC の不斉炭素\*C23 と H(6)POBC の非不斉炭素 C23 に注目して考察する。比較の為、\*C23 と同様に骨格部に隣接している C8

を併せて検討する。*S*-MH(6)POBC と H(6)POBC における C8 と \*C23(C23)の  $T_1$  の温度依存性は既に Fig.6(a)と(b)に示した。図中、C8 を赤丸(●)と赤の実線にて、\*C23(C23)を黒四角(■)と黒の実線にて示している。

Fig.6(a)にあるように *S*-MH(6)POBC においては、Iso-SmA 相転移温度直下[(1000/T)=2.35 近傍]における C8 の  $T_1$  の値は 1.5 秒程度であるが、SmA 相から SmC\*相にかけて温度の低下とともに減少し、骨格部  $T_1$  の極小値と同程度の 0.2 秒程度となる[(1000/T)=2.7 近傍]。このことから SmC\*相における C8 の分子運動の周波数は  $L_0$ (100MHz)程度であると推察される。さらに冷却し結晶相へと転移すると[(1000/T)=3.0 近傍]、上述した骨格部の分子運動凍結を反映して C8 の運動性も著しく低下するため、 $T_1$  が 10 秒程度まで不連続に上昇する。また、結晶相中では分子運動が  $L_0$  より遅いため、冷却とともに  $T_1$  が増加している。

アキラル液晶 H(6)POBC の C8 における  $T_1$  の温度依存性と比較しキラリティの影響を検討してみよう。Fig.6(b)にあるように H(6)POBC においては、Iso-SmA 相転移温度直下[(1000/T)=2.35 近傍]における C8 の  $T_1$  は 2 秒程度であり、SmA 相から SmC\*相にかけて温度の低下とともに減少する。さらに冷却し結晶相へと転移すると、*S*-MH(6)POBC と同様に骨格部の分子運動凍結を反映して C8 の運動性も著しく低下するため、 $T_1$  が不連続に上昇し 4 秒程度となる。また、結晶相中では分子運動が  $L_0$  より遅いため、冷却とともに  $T_1$  が増加している。このアキラル液晶 H(6)POBC の C8 の挙動は、キラル液晶 *S*-MH(6)POBC のものと定性的に同じであり、キラリティ導入による顕著な影響は認められない。このキラリティ導入による影響が無いという結果は、3.1.2 に示した半値幅解析による分子運動の考察結果と一致する。

次に、キラリティを担う不斉炭素\*C23 に注目しよう。キラル液晶 *S*-MH(6)POBC における不斉炭素\*C23 の  $T_1$  の温度依存性において、Iso-SmA 相転移温度直下の  $T_1$  の値は 1.5 秒程度である。SmA 相から SmC\*相にかけて温度の低下とともに  $T_1$  の値は 0.5 秒程度まで減少する。さらに冷却し液晶相から結晶相へと相転移すると、骨格部の分子運動凍結の影響を受け、 $T_1$  は 0.5 秒から 3 秒程度へと不連続に増加する。また、結晶相中の分子運動は  $L_0$  より遅いと推察されるが、明確な温度依存性は確認できなかった。一方、Fig.6(b)に示したアキラル液晶 H(6)POBC の C23 における  $T_1$  の温度依存性は、キラル液晶 *S*-MH(6)POBC の不斉炭素\*C23 とは異なる挙動を示す。すなわち、液晶相から結晶相にかけての幅広い温度領域において、C23 の  $T_1$  の値は 1~2 秒程度の間でほぼ一定である。このことは、結晶相においてもスメクチック液晶相とほぼ同様の分子運動性を保持していることを示唆する。

すなわち、結晶相中において、アキラル液晶 H(6)POBC の非不斉炭素 C23 は骨格部の分子運動凍結の影響を受けず液晶相中とほぼ同様の分子運動性を保持するが、キラル液晶 *S*-MH(6)POBC の不斉炭素\*C23 の場合は骨格部の分子運動凍結の影響を受け運動性が低下することが分かった。

C23 に-CH<sub>3</sub> 基を結合させキラリティを導入することにより、そのダイナミクスは骨格部の分子運動の影響が強くなると考えられる。これらの結論は、3.1.2 に示した共鳴ピークの半値幅の解析により導いた C23 と\*C23 の分子運動の考察結果と一致する。

#### 4. 結論

キラル液晶 *S*-MH(6)POBC とその同族体であるアキラル液晶 H(6)POBC について <sup>13</sup>C 固体 NMR 法を用いてキラリティと分子運動の関係を研究した。共鳴ピークの半値幅とスピン-格子緩和時間  $T_1$  の測定から、分子を構成する炭素原子レベルにおけるダイナミクスを評価し、キラリティと分子運動の関係を検討した。

骨格部炭素やアルキル鎖炭素の多くの炭素原子において、キラリティ導入によるダイナミクスの影響は認められなかった。一方、C23 に-CH<sub>3</sub> 基を結合させキラリティを導入することにより運動性の変化が確認された。アキラル液晶の非不斉炭素 C23 の場合、結晶相においてもスメクチック液晶相とほぼ同様の分子運動性を保持していることが示唆された。一方、キラル液晶の不斉炭素\*C23 は、結晶相中において骨格部の分子運動凍結の影響を受けて分子運動性が低下することが認められた。

#### 謝辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金[基盤研究(C)課題番号 25410214]により遂行しました。深く感謝します。また、本研究の推進に当たり、平成 25 年度東京工芸大学特別教育研究助成費の支援を受けました。ありがとうございました。また、実験を行ってくれた小林琢哉氏、柴野周平氏に感謝します。

#### 参考文献

- 1) R. B. Meyer, L. Liébert, L. Strzelecki, and P. Keller: J. Phys. (France) **36** (1975) L69.
- 2) N. Clark and S. T. Lagerwall: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 899.
- 3) A. Vtyurin, B. P. Ermakov, B. I. Ostrovskii, and V. F. Shabanov, Phys. Stat. Sol. (b) **107** (1990) 397.
- 4) 福田敦夫, 竹添秀男: 強誘電性液晶の構造と物性, コロナ社 (1989) pp. 22-57.
- 5) I. Muševič, R. Blinc, and B. Žekš: *The physics of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*, World Scientific (2000).
- 6) J. R. Lalanne, C. Destrade, H. T. Nguyen, and J. P. Marcerou: Phys. Rev. A **44** (1991) 6632.
- 7) K. Miyachi, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda: Phys. Rev. E **55** (1997) 632.
- 8) K. H. Kim, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda: Phys. Rev. E **55** (1995) 3166.
- 9) F. Kremer, S. U. Vallerien, H. Kapitza, R. Zentel, and E. W.



- Fischer: Phys. Rev. **A42** (1990) 3667.
- 10) J. P. O'brien, T. Moses, W. Chen, E. Freysz, Y. Ouchi, and Y. R. Shen: Phys. Rev. **E55** (1993) R2269.
- 11) Y. Takanishi, D. Sato, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *Ferroelectrics* **245** (2000) 111.
- 12) T. Nakai, S. Miyajima, Y. Takanishi, S. Yoshida, and A. Fukuda: J. Phys. Chem. **B103** (1999) 406.
- 13) K. Tokumaru, B. Jin, S. Yoshida, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Nakai, and S. Miyajima: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 147.
- 14) S. Yoshida, B. Jin, Y. Takanishi, K. Tokumaru, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Kusumoto, T. Nakai, and S. Miyajima: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 9.
- 15) T. Seki, K. Miyayama, H. Satoh, M. Kanekiyo, K. Hiraoka, and Y. Uematsu: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 3535.
- 16) K. Miyayama, Y. Shikayama, A. Iwahori, T. Nose, and K. Hiraoka: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 3130.
- 17) K. Komiya, M. Nanamiya, M. Oshima, and K. Hiraoka: *Ferroelectrics* **394** (2010) 16.
- 18) 佐藤宏光: 修士論文, 東京工芸大学 (1998).
- 19) 関友之: 修士論文, 東京工芸大学 (2001).
- 20) 小宮研一郎: 修士論文, 東京工芸大学 (2011).
- 21) 山本愛実: 卒業論文, 東京工芸大学 (2012).
- 22) 城野正博: 博士論文, 東京工業大学 (1993).
- 23) J. Thisayukta and E. Samulski: J. Mater. Chem. **14** (2004) 1554.
- 24) E. R. Andrew, *Progress in Nuclear Resonance Spectroscopy*, ed. J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, Vol. 8, Part 1, p. 1, Pergamon Press (1971).
- 25) 安藤勲: *高分子の固体 NMR*, 講談社サイエンティフィック (1994).
- 26) S. H. Hartmann and E. L. Hahn: Phys. Rev. **128** (1962) 2042.
- 27) D. Torchia: J. Mag. Res. **30** (1978) 613.
- 28) H. Satoh, K. Hiraoka, and Y. Uematsu: *Ferroelectrics* **212** (1998) 99.
- 29) 宮島清一, 中井利仁: *液晶* **3** (1999) 124.
- 30) T. C. Farrar and E. D. Becker: *Pulse and Fourier Transform NMR Introduction to Theory and Methods*, Academic Univ. Press, New York, 1971, p. 53. [赤坂一之・井本敏明 共訳: ファラー・ベッカー共著: *パルスおよびフーリエ変換 NMR—理論および方法への入門*, 吉岡書店 (1976) p. 61]
- 31) N. Broembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound: Phys. Rev. **73** (1948) 679.