

電荷移動型二成分液晶の熱的挙動

松永義夫*

Thermal Behavior of Binary Liquid Crystals Induced by Charge-Transfer Interaction

Yoshio Matsunaga

Owing to their wide range of industrial utility and also as the most reliable method of identification, binary systems of liquid crystals have been a topic of extensive studies. The starting point of this article is the formation of charge-transfer complexes in the liquid crystalline state; therefore, the scope is limited to the enhancement of thermal stability of liquid crystals in such systems. The component compounds are not necessarily mesogenic. Various *para*-disubstituted benzenes can be employed as one of the components. Finally, emphasis is laid on the liquid crystals produced by mixing of nonmesogenic electron donor and acceptor. The effects of branching of alkyl group on the induction of liquid crystals are also described.

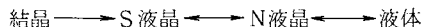
1. 序 論

電荷移動型分子錯体あるいは分子化合物の研究は、気相、液相、固相において広く行われてきた。もっとも、このうち液相は溶液を対象としていて、溶媒を含まない例は極く希れである。近年、特に注目を集め、物質の第四状態と呼ばれるほどになった液晶について、二成分系の研究は膨大であるにも拘らず、電荷移動型相互作用を意識的にとり上げた例は未だ多くはない。

この総説で対象とする液晶は、温度を上昇したとき、結晶からの相転移によって生じるサーモトロピック液晶であって、棒状分子の集合体である。分子の配列の仕方によって、ネマチック液晶(以下、N液晶)とスメクチック液晶(以下、S液晶)に大別される。N液晶には、分子の長軸が平行に並んだ配向秩序がある。しかし、分子の重心の位置には規則性はない。熱エネルギーによって、分子は絶えずその位置を変え、長軸の周りで回転し、長軸自身の方向も変動している。したがって、平行配列は時間的平均として成立しているに過ぎない。他方、S液晶には少なくとも9種類が知られていて、発見された順に、 S_A, S_B, \dots, S_I と名付けられている。 S_D を除く

全てのS液晶で、分子は層をなして配列している。出現の頻度が高い S_A 液晶は最も秩序が低い種類で、分子の長軸は層に垂直であり層中の分子配列に規則性はない。

液晶の識別は、偏光顕微鏡で観察されるシュリーレン、マーブル、扇状、モザイクなどの組織、ならびにDSC測定で得られる吸熱あるいは発熱ピークの形状によって、ある程度は可能である。N液晶に見られるマーブル組織は、この種類に固有のものであるが、最もよく出現するシュリーレン組織は、いくつかのS液晶でも見られる。他方、 S_A 液晶が示す扇状組織も他のS液晶で出現しない訳ではない¹⁾。一般に、N液晶と等方性液体(以下、Iと略記するか、単に液体という)の間の転移に基づく吸熱ピークは小さくて鋭く、S-I転移に基づくピークは相対的に大きく、かつ幅もある。この事實は、S液晶の方がN液晶よりも結晶に近い秩序をもつことから、容易に予想されよう。1つの物質がN、S両方の液晶になり得る場合には、温度の上昇とともに、



の相転移が観察される。ここで、矢印 \leftrightarrow は相転移が昇温過程でも降温過程でも、同じ温度で起こることを示す。液晶間、および液晶と液体間の相転移が、過冷なしに行われることは液晶の特長の1つで、確認の一手段となり得る。Demusらが集めた結果によれば、338例のN-I転移のエンタルピー変化は0.08ないし9.63 kJ mol⁻¹、123例の S_A -I転移については2.93ないし12.6 kJ mol⁻¹、

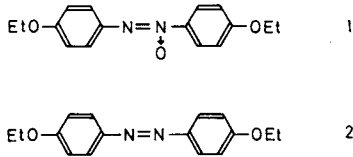
* 北海道大学理学部：札幌市北区北10条西8丁目

〒060

Department of Chemistry, Faculty of Science,
Hokkaido University, Sapporo, 060 Japan.

さらに111例のS_A-N転移については0.13ないし4.60 kJ mol⁻¹である¹⁾。

液晶の種類を定める確実な方法は、同種の液晶は任意の割合で混合されるという特長を、二成分系状態図によって確かめることである。表示に使用されるN液晶は室温の上下できるだけ広い温度範囲で安定でなければならず、また電場に応答するには、誘電率の異方性や粘度などについて、種々の条件をみたすことが必要である。しかし、単一物質でこれらの要望にこたえることは到底できない。現実には、多くの液晶物質を混合して、望ましい物性を作り出している。当然のことながら、その第一段階は二成分系である。このため、液晶物質どうしの二成分系状態図の報告は極めて多い。例えば、Kaszczukらの総説は、1973年から1981年半ばまでの間に発表された95編の論文を整理して、290種の液晶物質を用いた416系を記載している²⁾。もちろん、それ以前の報告も多く、1974年にDaveとVoraによる総説が刊行されている³⁾。一例として、1907年に報告されたアゾキシジフェネートル(構造式1)-アゾジフェネートル(構造式2)系の状態図をFig.1aに示す⁴⁾。前者は136.9°Cで



N液晶となり、167.5°Cで液体となる。外見上、N液晶は濁った液体であるから、この場合、136.9°Cを融点、167.5°Cを透明点と呼ぶ。後者は159.5°Cで融解して透明な液体となるが、これを冷却すると過冷を起し、155.0°CでN液晶へ転移する。温度の如何を問わず、このN液晶は結晶に対して不安定である。Fig.1aに見るように、融点どうし、透明点どうしは殆ど直線で結ばれる。偏差は前者で最大+0.8°C、後者で-1.4°Cに過ぎない。N液

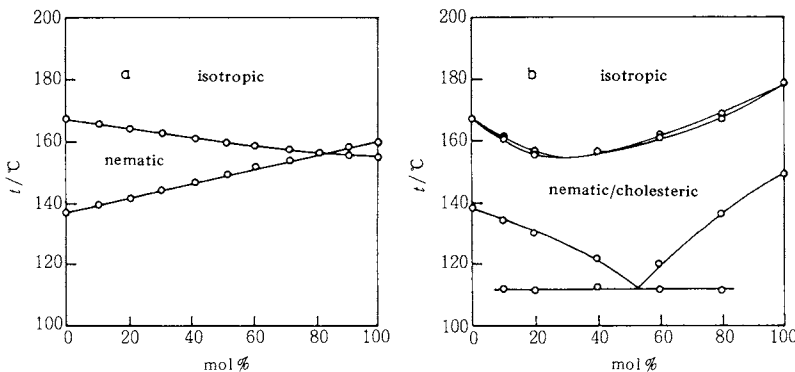
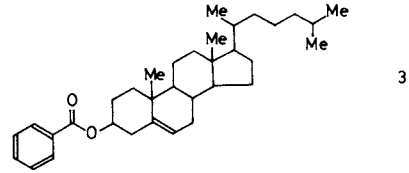


Fig. 1 Phase diagrams of the systems of azoxydiphenetole with (a) azodiphenetole and (b) cholesteryl benzoate.

晶は左側の大きな三角形の領域内では安定であり、右側の小さい三角形の領域の下で準安定である。この組み合わせでは、分子が近縁のものであるため、固体も形成されている。Fig.1bはN液晶を与えるアゾキシジフェネートルとコレステリック液晶(以下、Ch液晶)を与える安息香酸コレステリルエステル(構造式3)からなる二成分

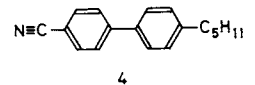


系状態図である⁵⁾。後者は149.5°Cで濁った液体となり、178.8°Cで透明な液体となる。この変化はプラハの植物生理学者Reinitzerによって1888年に発見され、液晶の最初の例となった⁶⁾。N液晶とCh液晶は互いに混り合う。これはCh液晶が光学活性にともなって生じるN液晶の特殊な形であることを示す事実である。成分分子は著しく異なるため、系は共融点を与え、N/Ch-I転移点曲線は大きく下方へ湾曲する。Fig.1aに見るような転移点曲線は、同種の分子間に働く力と異種の分子間に働く力が殆んど等しい場合に得られる。Fig.1bに示す系では、異種の分子間に働く引力は同種の分子間に働く引力に比べて弱いと考えられる。いいかえれば、混合は分子間の反発をもたらす。もし、異種の分子間に強い引力が働くと、次節以下で紹介するように、しばしば、より高い秩序をもつ別の液晶が形成される。

2. 液晶物質からなる二成分系

2.1 既存の液晶の熱的安定化

電荷移動相互作用によって、N-I転移点を上昇させる試みは、Park, Bak, Labesに始まる⁷⁾。彼等はTable 1のN液晶物質を電子供与体、4-シアノ-4'-ペンチルピフェニル(略称CPB、構造式4)を電子受容体とす



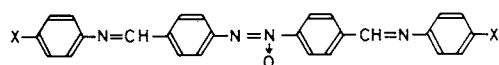
る二成分系状態図を作製し、50モル%前後に転移点曲線の極大を生じることを見出した。成分物質の透明点を結ぶ直線からの最大温度差は10°Cを超えていない。同時に、N液晶において550nm付近に極大をもつ幅広い電子吸収

Table 1 Positive deviation in the N-I transition temperature for binary mixtures of CPB and a nematic donor.

Nematic donor		Mol % of CPB	Deviation / °C
	(MBBA)	46.0	+9.6
	(EBBA)	50.5	+9.5
		50.9	+4.5
		53.0	+8.6
		54.8	+2.9

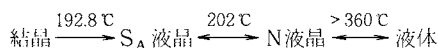
帯の出現を認めている。

SackmannとDemusは、液晶の同定を目的として、二成分系状態図を多数作製した。その中に、 S_A -NおよびN-I転移点曲線が著しく上方に湾曲するいくつかの例を見出した^{8,9)}。例えば、アゾキシジベンザルピス(*p*-トルイジン)(構造式5)とアゾキシジベンザルピス(*p*-クロロアニリン)(構造式6)は、それぞれ次の挙動



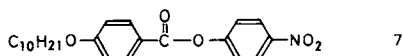
- 5 X = Me
- 6 X = Cl

を示す。



これら2物質からなる状態図では、 S_A -N転移点曲線はモル比1:1の組成で283°Cに達する。また、同じ組成をもつ固体分子化合物の形成も見られた。原著者は、この極大の出現について何の説明も試みていないが、SchroederとSchroederは固体分子化合物を電荷移動型と推論し、 S_A 液晶の熱的安定化を、電子供与性のメチル基と電子求引性のクロロ置換基の存在に基づく、分子間相互作用の増大に帰している¹⁰⁾。

Griffin, Fisher, Havensは、 S_A 液晶しか与えない4'-デシルオキシ安息香酸4-ニトロフェニルエステル(構造式7)とニトロ基の代りにメチル基、メトキシル



基、トリフルオロメチル基およびシアノ基をもつそれぞれの物質との二成分系状態図を調べた¹¹⁾。そして、電子供与性のメチルおよびメトキシ誘導体を組み合わせた場合

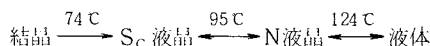
には、Nおよび S_A 液晶の熱的安定化が起こるが、電子受容性の他の2つの誘導体との系における液晶-液体転移点曲線は、ほぼ直線的であることを認めた。彼等は前2系における液晶の熱的安定化の理由を弱い電荷移動型分子錯体形成に求めている。なお、これらの系には、固体分子化合物の形成は認められていない。

2.2 新しい液晶の出現

1978年になって、N液晶物質からなる二成分系に、新たにS液晶が出現する現象が注目され始めた。この種のS液晶を、Heppkeらは誘起S液晶と名付けた^{12,13)}。ただし、この用語は、成分物質のS液晶が、二成分系において著しい安定化を受ける場合にも使われている。彼等が主に扱ったのは、4-アルキルまたは4-アルコキシ-4'-シアノビフェニル、あるいはN-(4-シアノベンジリデン)-4-アルキルアニリンを、4,4'-ジアルコキシアゾキシベンゼンまたは4'-アルコキシ安息香酸4-アルキルフェニルエステルと組み合わせた系である。例えば、4-ヘプチルオキシ-4'-シアノビフェニルと、



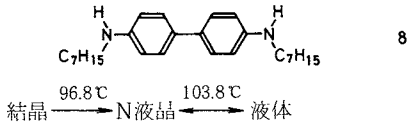
4,4'-ジヘプチルオキシアゾキシベンゼン



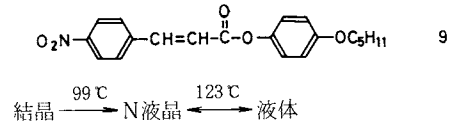
からなる二成分系状態図では、後者の濃度20ないし80モル%の領域にN液晶は見られず、 S_A 液晶が出現し、 S_A -I転移点曲線の極大は55モル%、132°Cにある。彼等はS液晶が誘起される組み合わせと誘起されない組み合わせ合計30種を、双極子相互作用で液晶中の分子配列を解釈する伝統的立場で分類した結果、一成分分子の末端基は非極性で、他成分分子の末端基は極性であることが誘起に必要と結論した。ここで、非極性基とはアルキルおよびアルコキシ基を、極性基とはシアノおよびニトロ基を指す。電荷移動吸収帯も固体分子化合物も、こ

これらの系では見出されていない。なお、Heppkeらは先にParkらが報告したMBBA-CPB(4-ペンチル-4'-シアノビフェニルと呼び、5CBPを略号とすることもある)系の固体分子化合物は、現実にはS_B液晶であることをX線回折により明らかにした。他方、DomonとBillardは23種の二成分系状態図を検討し、強い極性の末端基をもたないN液晶物質どうしても、S液晶は誘起されることを指摘した¹⁴⁾。またSchneiderとSharmaは、MBBA-CPBに類似の16系を調べ、S_A、S_B、S_E液晶の出現を報告している¹⁵⁾。この結果はHeppkeらの説に反するものではないが、電荷移動相互作用の可能性は残されている。

電荷移動相互作用によるS液晶の誘起を目的とする研究は、強い電子供与性をもつアミノ基と強い電子受容性をもつニトロ基やシアノ基を備えた液晶物質の組み合わせにより試みられた。どの末端基も強い極性のものとみなされる。Demusらは電子供与体として4,4'-ビス(アルキルアミノ)ビフェニル^{16,17)}、Schneiderらはこれに加え、4-オクチル-4'-アミノビフェニルを使用した¹⁸⁾。Demusらの17系中から例として、無色の4,4'-ビス(ヘプチルアミノ)ビフェニル(構造式8)と、



4-ニトロ桂皮酸4'-ペンチルオキシフェニルエステル(構造式9)、



の二成分系をとり上げる。状態図の大部分がS_A液晶で占められ、S_A-I転移点曲線の極大は141.1℃にある。液晶は赤褐色を呈する。495nmに極大をもつ電子吸収帯の遷移モーメントは、分子の長軸に直交し、電荷移動吸収の特長を備えている。しかし、固体分子化合物の形成は見られない。彼等は電子受容体として、種々の液晶物質を用いたが、二成分系のうちには、着色したS_A液晶や固体分子化合物が出現しても、N-I転移点曲線は極小を示す例や、電子受容体自体のS液晶が熱的安定化を受けない例も存在する。したがって、SchneiderとSharmaは双極子相互作用、電荷移動相互作用、体積効果、その他の特殊な相互作用全てを要因として考慮すべきであろうと結論した。

複雑な事情をできるだけ避けて、電荷移動相互作用が液晶の誘起に寄与している証拠を得るには、電子供与体と受容体の分子形が単純で、ほぼ等しいことが望ましい。筆者らは、N-(4-置換ベンジリデン)-4-アミノアゾベンゼンどうし、その4'-エトキシ誘導体どうしを用いて実験を行った¹⁹⁾。前者の電子受容体選ばれたN-(4-ニトロベンジリデン)-4-アミノアゾベンゼン(構造式10)は、181から228℃の間でN液晶となる。これと147.5から185.5℃の間でN液晶を与えるメトキシ誘導体との二成分系にはS_A液晶が出現し、128から

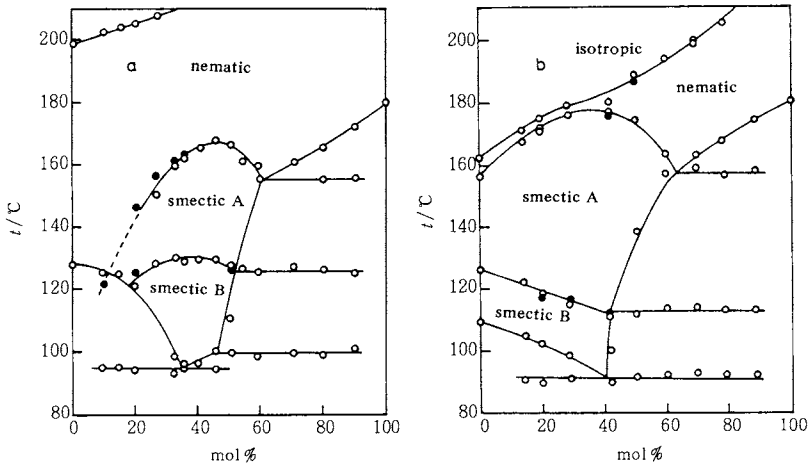
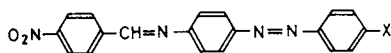


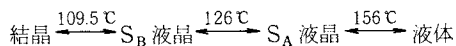
Fig. 2 Phase diagrams of (a) the *N*-(4-ethoxybenzylidene)-4-aminoazobenzene- and (b) *N*-(4-nonyloxybenzylidene)-4-aminoazobenzene-*N*-(4-nitrobenzylidene)-4-aminoazobenzene systems. The open and shaded circles are transitions observed in the processes of heating and cooling respectively.



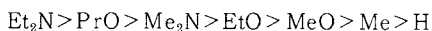
10 X = H

11 X = EtO

199°CでN液晶となるエトキシ誘導体との状態図(Fig. 2a)には、 S_A と S_B 液晶が見られる。 S_A -N転移点曲線に比べると、 S_B - S_A 転移点曲線の湾曲の度合は小さい。長いアルコキシル基の効果を調べた結果をFig. 2bに示す。ノニルオキシ誘導体は次の転移を与える。



これを用いた二成分系状態図には、 S_A 液晶の安定化は見られても、 S_B 液晶の安定化は起きていない。その上、N-I転移点曲線はややS字形をなしている。4'位にエトキシル基を導入すれば、4位が水素、メチル基、アルコキシル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基のいずれであっても、N液晶物質となる。そして、*N*-(4-ニトロベンジリデン)-4'-エトキシアミノアゾベンゼン(構造式11)との二成分状態図には、全て S_A 液晶が出現し、 S_A -N転移点曲線の極大値と電子供与体の4位の置換基の関係は次のようになった。



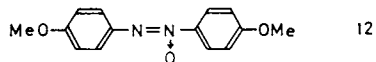
この序列には、液晶となる傾向を左右するアルコキシル基の効果が重なってはいるが、電子供与性をよく反映していると見てよいであろう。

3. 液晶物質と非液晶物質からなる二成分系

3.1 非液晶性*N*-ベンジリデンアニリンを含む系

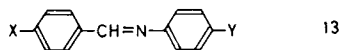
DaveらはN液晶物質であるアゾキシジアニソール

(構造式12)と非液晶物質である多数の*N*-(4-X-ベン



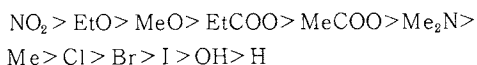
12

ジリデン)-4-Y-アニリン(構造式13)からなる二成分

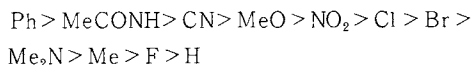


13

系状態図を作製し、N-I転移点曲線の勾配を調べて、末端基がN液晶を安定化する序列を次のように定めた^{20,21)}。



これは単一物質について知られている序列：



とは異なる。特にニトロ基が筆頭にあることは注目し値する。この差異はニトロ誘導体をアゾキシジアニソールに添加すると、N-I転移点曲線が上に凸になることに帰せられる。同様の現象を示す*N*-(4-メトキシベンジリデン)-4-フェネチジン-*N*-(4-ニトロベンジリデン)-4-フェネチジン系の状態図がFig. 3aである²²⁾。前者をより強力な電子供与体である*N*-(4-エトキシベンジリデン)-4-メチルアミノアニリンで置き換えた系は、Fig. 3bの状態図を与える。N-I転移点曲線の湾曲の度合の差は、ニトロ誘導体との電荷移動相互作用がN液晶を安定化していることを示唆する。

2つのベンゼン核を結ぶ中央基の効果をFig. 4で比較する。すなわち、Fig. 4aは*N*-[4-(ジメチルアミノ)ベンジリデン]-4-プトキシアニリンと*N*-(4-ニトロベンジリデン)-4-プロポキシアニリンよりなる系の状態図、Fig. 4bは両者の中央基を-CH=N-から-CH=NO-へ変えた系の状態図である。N-I曲線の湾曲の程度は

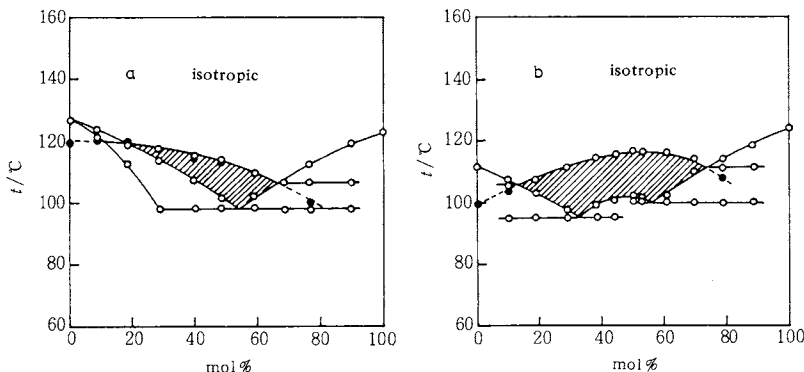


Fig. 3 Phase diagrams of (a) the *N*-(4-methoxybenzylidene)-4-phenetidine- and (b) *N*-(4-ethoxybenzylidene)-4-methylaminoaniline-*N*-(4-nitrobenzylidene)-4-phenetidine systems. As to the open and shaded circles, see the caption of Fig. 2.

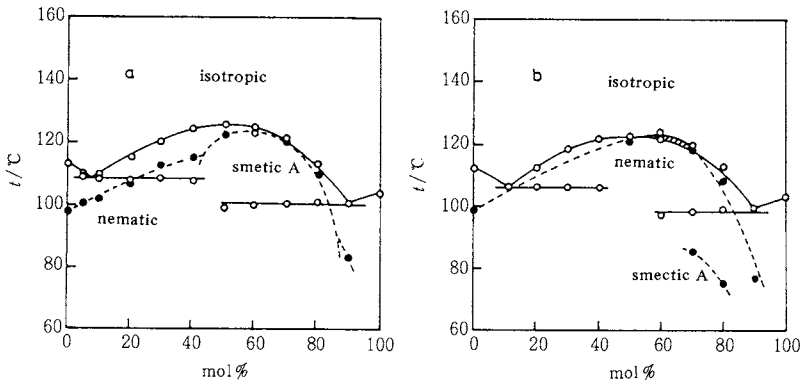


Fig. 4 Phase diagrams of (a) the *N*-[4-(dimethylamino)benzylidene]-4-butoxyaniline-*N*-(4-nitrobenzylidene)-4-propoxyaniline system and (b) the system consisting of the aldonitrones carrying the same substituents. As to the open and shaded circles, see the caption of Fig. 2.

後者においてより顕著であるが、S液晶の出現の程度は全く逆の影響を受けている点で興味深い²³⁾。なお、中央基に-CH=CH-や-N=N-を用いた結果については、原報を参照されたい²⁴⁾。

Fig. 2 で用いた電子受容体*N*-(4-ニトロベンジリデン)-4-アミノアゾベンゼンを、非液晶物質である電子供与体、*N*-[4-(ジメチルアミノ)ベンジリデン]-4-アミノアゾベンゼンならびにジエチルアミノ類似体と組み合わせた状態図をFig. 5 に示す¹⁹⁾。いずれの系にも、S_A液晶が誘起されている。S_A-N転移点曲線の湾曲が著しい事実は、電荷移動相互作用によるS_A液晶の安定化が、

前節で示した序列通りに甚しく大きいことを示唆するものである。

液晶物質と非液晶物質からなる二成分系で、S液晶の安定化を見出した例は、文献にもいくつか見られる。例えば、SchroederとSchroederは安定なN液晶と準安定なS液晶を与える4,4'-ジヘキシルオキシアゾキシベンゼンに、*N*-(4-メトキシベンジリデン)-4-ニトロアニリンなどを組み合わせた二成分系状態図においても、液晶物質60ないし85モル%の領域で、顕著なS液晶の安定化を見出している。彼等らはこれを分子錯体形成によるものと考えた。また、SchneiderとSharmaは、非

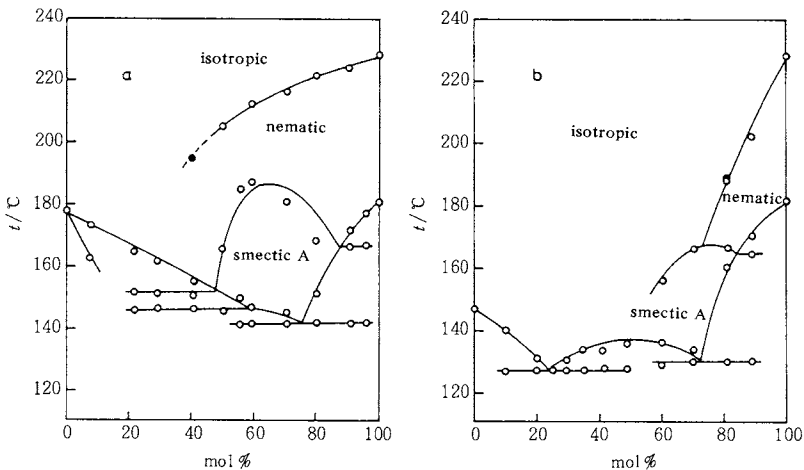
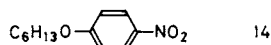


Fig. 5 Phase diagrams of (a) the *N*-[4-(dimethylamino)benzylidene]-4-aminoazobenzene- and (b) *N*-[4-(diethylamino)benzylidene]-4-aminoazobenzene-*N*-(4-nitrobenzylidene)-4-aminoazobenzene systems. As to the open and shaded circles, see the caption of Fig. 2.

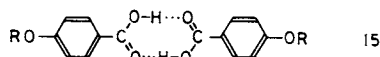
液晶物質である4-オクチル-4'-アミノビフェニルを電子供与体、N液晶とS_A液晶を与える4-オクチルオキシ-4'-シアノビフェニルを電子受容体とみなして二成分系状態図を作製した¹⁸⁾。そして、後者が示す2種の液晶の熱的安定化を報告している。

3.2 ベンゼンの二置換体を含む系

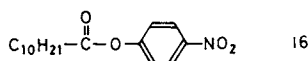
Schroeder と Schroeder はまた、前記の液晶物質に4-ヘキシルオキシニトロベンゼン(構造式 14)を60モ



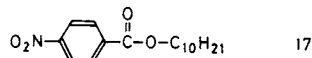
ル%添加するまで、S液晶が観察できることを見出した。S-N転移点曲線はほぼ水平で、組成によっては多少の安定化さえ示す。ベンゼンのパラ二置換体は、4-アルコキシ安息香酸のように二量体(構造式 15)を形成



しない限り、液晶にはならないとされている点から、これは興味深い現象である。そこで筆者らは、42から63℃の間で安定なN液晶、21℃以下で準安定なS_B液晶を与えるN-(4-プロポキシベンジリデン)-4-ヘキシルアニリンに、4位にアルキル基を-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-あるいは-NHCO-で練いだニトロベンゼンおよびベンゾニトリルを添加する実験を試みた^{25,26)}。-NHCO-を用いた化合物を除く全てに、S_A液晶を誘起する能力がある。アルキル基がある程度長いとS_A液晶は安定に存在でき、S_B液晶の熱的安定化も起こる。しかし、N液晶の安定化は見出されない。Fig. 6 aはウンデカン酸4-ニトロフェニルエステル(構造式 16)、同じく bは4-ニトロ安息香酸デシルエステル



(構造式 17)を用いた場合の状態図である。前者の斜線を



をほどこした領域内で、S_A液晶は単独に安定に出現する。そして、液体との間には、両者が共存する領域が存在する。さらに、右下ではS_B液晶も熱的安定化を受けている。他方、Fig. 6 bでは、S_A液晶は出現するものの全く準安定であり、S_B液晶の安定化は見られない。これらの系は混合により黄色を帯びるが、電荷移動相互作用が主要な役割を果たしているか否かは知り難い。しかし、分子構造が単純なため、S液晶形成におよぼす置換基の効果を評価するには好都合と言えよう。筆者らは、この種の状態図に基づいて、特に液晶形成に有効な置換基を選び出し、液晶になり得るベンゼンの誘導体を合成する発端を得た。

4. 非液晶物質からなる二成分系

前節でとり上げた液晶物質のうちには、準安定な液晶しか与えないものがあつた。すなわち、それらの結晶の融解により生じた液体は、冷却過程で過冷を起こし、固化するよりも先に液晶へ転移する。もし、液晶へ転移するより先に過冷が破れ、固化が起こるならば、その物質は非液晶物質として扱われる。したがって、非液晶物質でも、液晶物質に類似の分子構造をもつ場合には、液晶となる性質を潜在的に備えていると考えられる。それらの液晶-液体転移温度は液晶物質、例えばアゾキシアニソールとの二成分系状態図に見られる転移点曲線を補外することにより評価される。もし、分子錯体形成により、液晶-液体転移点曲線が十分に上方へ湾曲するならば、非液晶物質からなる二成分系状態図にも、液晶が出現するであろう。

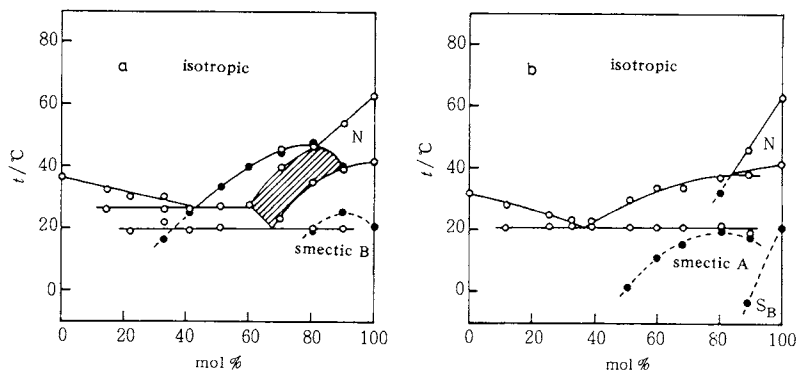


Fig. 6 Phase diagrams of (a) the 4-nitrophenyl undecanoate- and (b) decyl 4-nitrobenzoate-N-(4-propoxybenzylidene)-4-hexylaniline systems. As to the open and shaded circles, see the caption of Fig. 2.

筆者らはこのような期待をもって、末端基の1つにジメチルアミノ基、またはニトロ基を、残る末端基に短いアルコキシル基(RO)をもつ *N*-ベンジリデンアニリンの誘導体をそれぞれ電子供与体および電子受容体として用い、実験を開始した^{27, 28)}。以下、*N*-(4-X-ベンジリデン)-4-Y-アニリン(構造式13)を(X, Y)と略記する。なお、X基とY基の位置を交換した(Y, X)は異種の物質である。N液晶の熱的安定性を高める末端基の序列では、ジメチルアミノ基もニトロ基も後半に位置するし、液晶の出現を助長する基としてアルコキシル基は広く用いられるが、メトキシル(MeO)、エトキシル(EtO)およびプロポキシル(PrO)基は鎖長が短いため、余り大きな効果はない。このため、融点110℃をもつ(PrO, NO₂)以外の物質は、全て単独では液晶にならない。(PrO, NO₂)の液体は57.5℃まで過冷に保つと、N液晶へ転移する。これを一成分とする系は、本来、前節に属するが、便宜上一括して扱う。まず、見出された液晶をTable 2にまとめる²⁹⁾。各成分化合物に付記された数値は、(PrO, NO₂)の場合を除き、N-I転移温度の推定値である。36の二成分系中、液晶が観察されないのは3系に過ぎない。括弧は液晶が準安定であることを示す。N液晶に付記された数値は、モル比1:1におけるN-I転移温度と成分化合物の潜在的N-I転移点を結ぶ直線との差で、熱的安定化の目安である。この表から、次の傾向を指摘することができよう。

a) 電子供与体の1つを選び、同じ型の一連の電子受容体、例えば(RO, NO₂)と組み合せたとき、N液晶の熱的安定化はROが長い程大きい。しかし、電子受容体の1つを選んで同様の考察をしても、特定の傾向は見出されない。

b) 2種のアルコキシル基を選んだとき、より長い基を電子受容体をもつ方が、N液晶の安定化はより大きい。

c) 同じアルコキシル基をもつ電子受容体(NO₂, RO)は(RO, NO₂)よりも安定なN液晶を与える。事実として、(Me₂N, MeO)または(MeO, Me₂N)を(NO₂, PrO)と組み合せたとき、N液晶の熱的安定化は最大で、(EtO, Me₂N)を(MeO, NO₂)と組み合せたとき最小である。

電子供与体と受容体が同じアルコキシル基をもつ例として、Fig. 7に(Me₂N, EtO)-(NO₂, EtO)と-(EtO, NO₂)系の状態図を示す。前者には安定な固体分子化合物が形成されているが、電子受容体の末端基の位置を交換した後者に固体分子化合物は生じない。誘起N液晶が安定か準安定かは、このように固体分子化合物の有無に左右される所が大きい。Fig. 8には両成分化合物が異なるアルコキシル基をもつ例として、(EtO, Me₂N)-(NO₂, PrO)と-(PrO, NO₂)系の状態図を示す。前者は融点まで安定な固体分子化合物を形成し、NとS_A両液晶が出現している。S_A液晶の熱的安定化が顕著なため、状態図の中央部では、過冷液体は直接にS_A液晶へ転移する。他方、後者に形成される固体分子化合物は、融点に達する前に分解して包晶点を与える。N液晶の熱的安定化は相対的に小さいが、斜線をほどこした領域では安定に存在できる。そして、N-S_AとN-I両転移点曲線の間には数度の隔たりがある。NとS_A両液晶が出現する場合、両者の温度差には、≤0のときを含め、次の序列が成り立つ。ただし、R≠R'である。

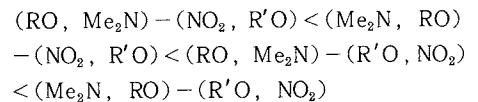


Table 2 Liquid crystals induced in the donor-acceptor systems and the extent of induction in the equimolar mixtures in °C. The component compound is accompanied by its latent N-I transition temperature.

	(Me ₂ N, MeO)	(MeO, Me ₂ N)	(Me ₂ N, EtO)	(EtO, Me ₂ N)	(Me ₂ N, PrO)	(PrO, Me ₂ N)
	55	60	97.5	102	75	75
(NO ₂ , MeO)	—	—	(N) 20	(N) 19	(N) 27	N 30
80					(S)	(S)
(MeO, NO ₂)	(N) 30	(N) —	N 11	N 7	N 22	N 17
82					(S)	(S)
(NO ₂ , EtO)	(N) 38	(N) 37	(N) 32	N 31	(N) —	(N) 40
85					(S)	(S)
(EtO, NO ₂)	N 33	N 30	N 27	N 23	N 26	N 26
90					(S)	(S)
(NO ₂ , PrO)	(N) 49	(N) 49	(S)	(N) 42	—	(N) —
50	(S)	(S)		(S)		(S)
(PrO, NO ₂)	N 43	N 37	(N) 33	N 30	(N) —	(N) —
57.5	(S)	(S)	(S)	(S)	(S)	(S)

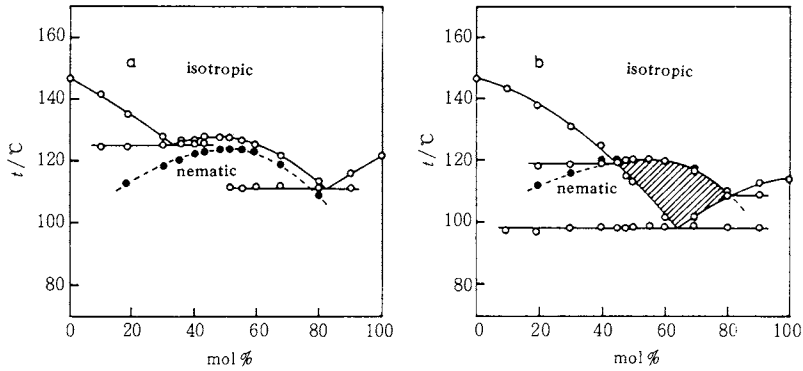


Fig. 7 Phase diagrams of the systems of *N*-[4-(dimethylamino)benzylidene]-4-phenetidine with (a) *N*-(4-nitrobenzylidene)-4-phenetidine and (b) *N*-(4-ethoxybenzylidene)-4-nitroaniline. As to the open and shaded circles, see the caption of Fig. 2.

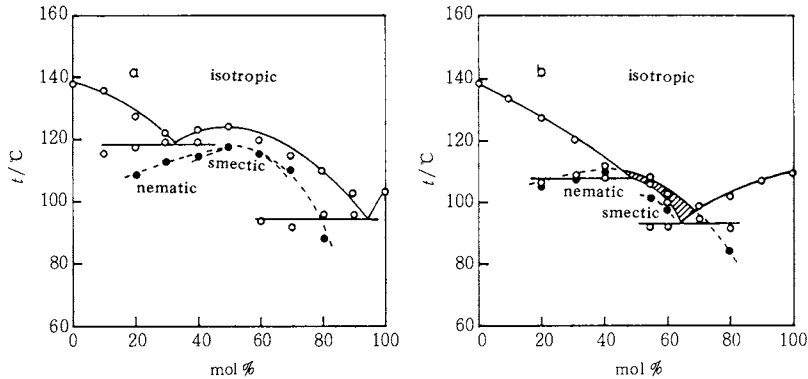


Fig. 8 Phase diagrams of the systems of *N*-(4-ethoxybenzylidene)-4-(dimethylamino)aniline with (a) *N*-(4-nitrobenzylidene)-4-propoxyaniline and (b) *N*-(4-propoxybenzylidene)-4-nitroaniline. As to the open and shaded circles, see the caption of Fig. 2.

電子受容体(NO_2 , RO)は(RO, NO_2)よりも一般に安定な固体分子化合物を形成する。前者の型の電子受容体を用いて固体分子化合物が得られない唯一の系は(Me_2N , EtO)–(NO_2 , MeO)であった。後者の型の電子受容体は、固体分子化合物を全く形成しないか、形成しても包晶点を与えることが多い。

分子配列秩序が高い程、構成分子の変化に安定性は敏感であると期待される。事実、末端基の種類と位置に最も敏感なのは固体分子化合物、ついでS液晶、最後にN液晶である。アルコキシル基を指定したとき、N-I転移点曲線の極大値は10°C以内で一致する。

ジメチルアミノ基の代わりに、ジエチルアミノ基を用いると、 S_A 液晶は出現し易くなる。この結果は、先に *N*-(4-X-ベンジリデン)-4'-エトキシアミノアゾベン

ゼンを用いた実験で得た末端基の序列と一致する。Fig. 9に示すのは(Et_2N , PrO)–(NO_2 , PrO)系と(PrO, Et_2N)–(NO_2 , PrO)系の状態図である³⁰⁾。 S_A 液晶は液体と共存する領域をもち、斜線をほどこした領域内だけで、単独で安定に存在できる。Fig. 9aに見られる固体分子化合物は、融点に達せずに分解して、包晶点を与える。これらの挙動は相当するジメチルアミノ誘導体とは著しく相違する。すなわち、(Me_2N , PrO)–(NO_2 , PrO)系と(PrO, Me_2N)–(NO_2 , PrO)系は、いずれも融点まで安定な固体分子化合物を形成し、前者ではこれが余りに安定なため、液晶が出現するまで、液体を過冷に保つことができない。さらに付け加えれば、(Me_2N , EtO)–(NO_2 , EtO)系および異性体からなる系は、全てN液晶を与えたが、ジエチルアミノ基を用い

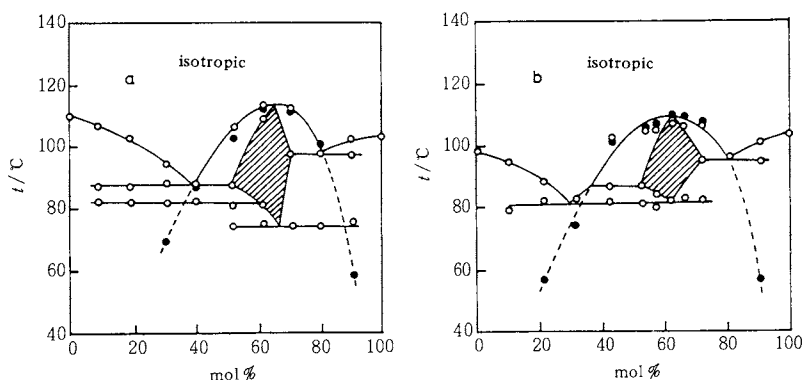


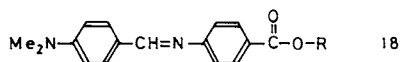
Fig. 9 Phase diagrams of (a) the *N*-[4-(diethylamino)benzylidene]-4-propoxyaniline- and (b) *N*-(ethoxybenzylidene)-4-(diethylamino)aniline-*N*-(4-nitrobenzylidene)-4-propoxyaniline systems. As to the open and shaded circles, see the caption of Fig. 2.

ると、4系ともS_A液晶だけを形成する。

電子受容体、(NO₂, RO)や(RO, NO₂)と分子錯体を形成して液晶となるには、電子供与体のアルコキシル基を必ずしも必要としない。*N*-[4-(ジアルキルアミノ)ベンジリデン]-4-(ジアルキルアミノ)アニリン、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)アゾキシベンゼン、*N,N,N',N'*-テトラメチルベンジジン(TMB)も有効に働く^{31,32)}。Fig. 10 aは(NO₂, PrO)-TMB系の状態図で、S_A液晶が誘起されている。他方、電子供与体(Me₂N, RO)や(RO, Me₂N)と組み合わせて液晶を出現させるには、*N*-(4-ニトロベンジリデン)-4-ニトロアニリン、4,4'-ジニトロアゾキシベンゼン、4,4'-ジニトロビフェニル(DNBP)などを電子受容体としてもよい。一例として、Fig. 10 bに(Me₂N, PrO)-DNBP系の状態図を示す。

これらの系では、モル比2:1の分子錯体の形成も考えられよう。

最後にアルキル基の枝分れの効果にふれる。単一物質について、末端基にメチル基による枝分れを導入すると、NとS_A両液晶とも熱的不安定化を受けること、その程度はメチル基がアルキル基の1位にあるとき最大で、これが2, 3……位と末端に移るにつれて小さくなることが知られている。分子錯体形成に基づく二成分液晶の出現の傾向は、これとはかなり異なる。一例として*N*-[4-(ジメチルアミノ)ベンジリデン]-4-アミノ安息香酸アルキルエステル(構造式 18)を電子供与体、4,4'-ジニ



トロアゾキシベンゼンを電子受容体とする系を紹介す

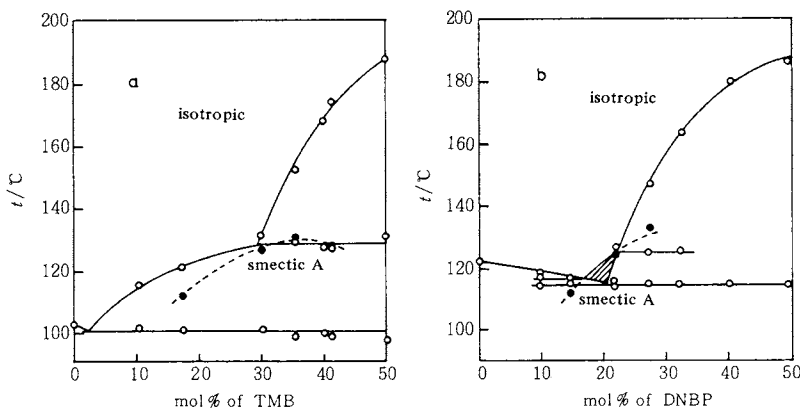


Fig. 10 Phase diagrams of (a) the *N*-(4-nitrobenzylidene)-4-propoxyaniline-*N,N,N',N'*-tetramethylbenzidine and (b) *N*-[4-(dimethylamino)benzylidene]-4-propoxyaniline-4,4'-dinitrophenyl systems. As to the open and shaded circles, see the caption of Fig. 2.

る³⁸⁾。エチルエステルを用いたとき、出現する安定なS_A液晶の最高温度は157°Cであるが、イソプロピルエステルを用いると、S_A液晶は準安定となり、最高温度は132°Cと低い。さらに、三級ブチルエステルに変えても、もはや1°C低下するだけである。電子供与体にプロピルエステルを用いると、安定なS_A液晶が出現し、最高温度は129°Cである。1位にメチル基を導入すると111°Cまで、2位にメチル基を導入すると103°Cまで低下するが、この変化は単一物質で知られていることとは逆の関係にある。その上、1, 2-ジメチルプロピルエステルを用いた場合、最高温度は両者の中間の106°Cである。

以上、電荷移動相互作用が液晶の安定化や出現に寄与していると思われる二成分液晶の熱的挙動を紹介した。実用上、種々の液晶物質を混合する際に、ここに述べたほど極端ではないにしても、類似の作用が好ましい方向に、あるいは好ましくない方向に働く可能性、ならびに非液晶物質を成分物質のうちに含めることができる筈であることを指摘して、この総説の結びとする。

引用した筆者らの研究の一部は、文部省科研費「分子集合体の高次組織と機能」(課題番号59112003)によった。文献欄に明示されたように、本研究は多くの学生諸君の協力によって遂行されたことを記して、謝意を表する。

文 献

- 1) D. Demus, S. Diele, S. Grande, H. Sackmann, in G. H. Brown (Ed.) "Advances in Liquid Crystals" Vol. 6, Academic Press, 1983, p. 1.
- 2) L. A. Kaszczuk, G. J. Bertolini, J. F. Johnson, A. C. Griffin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **88**, 183 (1982).
- 3) J. S. Dave, R. A. Vora, in G. W. Gray, P. A. Winsor (Ed.), "Liquid Crystals and Plastic Crystals" Vol. 1, Ellis Horwood, 1974, p. 103.
- 4) A. Bogojawlensky, N. Winogradow, *Z. Phys. Chem.*, **60**, 433 (1907).
- 5) A. Prins, *Z. Phys. Chem.*, **67**, 689 (1909).
- 6) F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **9**, 421 (1889).
- 7) J. W. Park, C. S. Bak, M. M. Labes, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4398 (1975).
- 8) H. Sackmann, D. Demus, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **230**, 285 (1965).
- 9) G. Pelzl, D. Demus, H. Sackmann, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **238**, 22 (1968).
- 10) J. P. Schroeder, D. C. Schroeder, *J. Org. Chem.*, **33**, 591 (1968).
- 11) A. C. Griffin, R. F. Fisher, S. J. Havens, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6329 (1978).
- 12) G. Heppke, E. J. Richter, *Z. Naturforsch., Teil A*, **33**, 185 (1978).
- 13) B. Engelen, G. Heppke, R. Hopf, F. Schneider, *Ann. Phys. (Paris)*, **3**, 403 (1978).
- 14) M. Domon, J. Billard, *J. Phys. (Paris)*, **40**, C3-413 (1979).
- 15) F. Schneider, N. K. Sharma, *Z. Naturforsch., Teil A*, **36**, 62 (1981).
- 16) N. K. Sharma, G. Pelzl, D. Demus, W. Weissflog, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **261**, 579 (1980).
- 17) D. Demus, G. Pelzl, N. K. Sharma, W. Weissflog, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **76**, 241 (1981).
- 18) F. Schneider, N. K. Sharma, *Z. Naturforsch., Teil A*, **36**, 1086 (1981).
- 19) M. Fukui, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3137 (1981).
- 20) J. S. Dave, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4305.
- 21) J. S. Dave, J. M. Lohar, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 1473.
- 22) J. S. Dave, J. M. Lohar, *Chem. Ind. (London)*, **1959**, 597.
- 23) N. Kamiyama, Y. Matsunaga, Y. Nakayasu, 投稿準備中.
- 24) K. Araya, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2430 (1981).
- 25) E. Chino, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3230 (1983).
- 26) E. Chino, Y. Matsunaga, M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2371 (1984).
- 27) K. Araya, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3079 (1980).
- 28) K. Araya, Y. Matsunaga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **67**, 153 (1981).
- 29) N. Homura, Y. Matsunaga, M. Suzuki, 投稿準備中.
- 30) K. Araya, N. Homura, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1953 (1982).
- 31) K. Araya, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1710 (1982).
- 32) M. Fukui, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3707 (1982).
- 33) Y. Matsunaga, I. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1411 (1984).