# 

# キュービック液晶の相転移挙動の圧力依存性

# 前田洋治

(受取日:2007年8月18日, 受理日:2007年9月28日)

# Phase Behavior of Thermotropic Cubic Mesogens under Pressure

Yoji Maeda

(Received August 18, 2007; Accepted September 28, 2007)

There are two pressure dependences in the phase stability of the cubic phase of optically isotropic, thermotropic liquid crystals possessing linear molecular structures. In the first case, the cubic phase is destabilized by applying pressure, and finally disappears under high pressure, as seen in 4'-hexadecyloxy-3'-nitrobiphenyl-4-carboxylic acid ANBC(16), 1,2-bis-(4-n-octyloxy-and 4-n-decyloxybenzoyl)hydrazine, BABH(8) and BABH(10). Triple point can be seen in their *T-P* phase diagrams, indicative of upper limit of pressure for the formation of the cubic phase. In the second case, the cubic phases are held stable under high pressure. The cubic phases of the 14PC<sub>5</sub>F polycatenar compound and EPABC liquid crystal belong to the second class. We introduce the experimental results of different phase behavior of these cubic phases under pressure.

Keywords: thermotropic liquid crystals; optically isotropic cubic phase; T-P phase diagram; phase stability; triple point

#### 1. はじめに

よく知られているように液晶には水やオイルの媒体中のある濃度域で発現するリオトロピック液晶および純物質の固相と等方液体相の中間温度域で発現するサーモトロピック液晶が存在する。歴史的にみればReinitzerによる液晶の発見以来,リオトロピック液晶が主に研究されてきた。液晶は結晶のもつ光学的異方性と同時に液体のような流動性を有することが大きな特徴である。そのなかで光学的等方性を示す変わり種のキュービック(Cub)液晶相も古くから知られ,実験,理論の両面から研究されてきた。そのリオトロピックCub液晶相については1960年代後半にIa3dやIm3mの空間群の構造モデルが提示されている。

一方, サーモトロピック液晶のCub 相の発見はリオトロ

ピック液晶よりもずっと遅い1960年代のことでありその歴史は比較的浅い。しかしそれから今日まで、かなりの数のサーモトロピック Cub 液晶相が報告されている。」) Cub 相の工業的な利用は現在も見出されていないが、連綿と研究が続けられてきたのは多くの研究者が、「線状構造の分子がなぜ光学的等方性を示す三次元凝集構造を構築するのか?」という科学的興味に惹かれてきたからである。今日ではサーモトロピック Cub 液晶相の構造はリオトロピック液晶のものと本質的に変わりないことが広く認識されている。一般にCub 相を示す分子は、カラミチック液晶の特徴である中心部のメソゲン基のコアと分子両末端のフレキシブルなアルキル鎖という化学構造を有するほかに、コア部の分子鎖に垂直方向に種々の相互作用が作用している。Cub 相の発現は末端アルキル鎖の分子運動によるエントロ

AN BC (n)

BA BH(n)

$$C_{a}H_{2a+1}O$$

$$NO_{2}$$

$$n = 16,20,22$$

$$(R,S)-FPPY$$

$$n = 8,10,12$$

$$C_{1d}H_{2s}O$$

$$C_{$$

Scheme 1 Chemical structures of the liquid crystalline compounds showing optically isotropic cubic phase.

ピー効果の寄与と分子鎖に直角方向の引力相互作用が適度 にバランスよく作用することにより3次元等方的な構造が 生成するためと考えられている。<sup>2-4)</sup> サーモトロピックの Cub 液晶相についてすぐれた解説<sup>2-4)</sup>があるのでご興味の方 はそちらを参照されたい。

今日までに多数のCub液晶が合成されその構造や特性が明らかにされてきたにも関わらず、Cub相の安定性や相転移挙動に及ぼす圧力効果についてはきわめて知見が乏しいのが現状である。本稿ではいくつかのサーモトロピック液晶のCub相の安定性および相転移挙動に及ぼす圧力効果について、これまでに得られた実験結果について紹介したい。

# 2. 種々のキュービック液晶相の相転移

本稿で紹介するサーモトロピックCub液晶の化学構造をScheme 1に示す。サーモトロピックCub相として初めて報告された系は、ヘキサデシルオキシーおよびオクタデシルオキシーニトロピフェニルカルボン酸、ANBC(16)、ANBC(18)と略記、である。5.6)これらの系は固相および液晶相の状態で、分子末端のカルボン酸基を通して隣接分子との間に分子間水素結合が生じて二量体を形成することが知られている。カしたがってANBC(n)二量体はその中央に大きなメソゲン基を有し、両末端に長いアルキル鎖をもった分子形状をとる。メソゲン基には極性の大きなニトロ基があり、分子鎖に垂直方向に強い相互作用が働いている。ANBC(n)のCub相は末端アルキル鎖の炭素数(n)が15以上の場合に現われ、結晶(Cr)相-スメクチックC

(SmC) 相ーキュービック(Cub)相一等方液体(I)相の相転移を示す。ANBC(16)の場合はCub相と等方液体相の間にスメクチックA(SmA)相も現れる。沓水らはアルキル鎖長を $n=15\sim26$ まで変えた一連のANBC(n) 同族体を合成し,それらの相転移挙動およびCub相の安定性に及ぼすアルキル鎖長の効果を検討している。7.8)アルキル鎖長が長くなるとともにCub相の温度領域は拡大する一方SmC相の温度領域は減少する。また鎖長の長いANBC(22)、ANBC(26)では低温側に空間群Im3mのCub相,高温側に空間群Ia3dのCub相が連続して生成する事が見いだされている。ここではANBC(16)、ANBC(20)、ANBC(22)の同族体について,偏光顕微鏡による圧力下の微細組織観察,高圧DTAによる高圧熱分析,高圧下のX線回折により相転移挙動の圧力依存性およびCub相の安定性に及ぼす圧力効果について紹介する。

第二には1,2-ビス(4-n-アルキルオキシベンゾイル)ヒドラジン、BABH(n)と略記、の相転移挙動およびCub相の安定性の圧力依存性について紹介する。BABH(n)分子はScheme 1に示すように分子内に対称心があり、また結晶状態では隣接分子のヒドラジン結合を通して分子鎖に直角方向に分子間水素結合がシート状に形成する。9 BABH(8)、BABH(10)では Cr-Cub-SmC-Iの相転移を示し、ANBC(16)を含む他の多くのCub液晶が示す相転移系列と異なり、SmC相とCub相の序列が逆転しているのが特徴である。1)著者の知る限りこのような相系列を示す系はBABH(8)、BABH(10)のみである。BABH(n)系について

も、沓水らは $n=6\sim18$ のアルキル鎖長の異なるBABH(n) 同族体を合成し、相転移に及ぼす鎖長依存性を検討している。 $^{10,11)}$  アルキル鎖長が $n=11\sim18$ のBABH(n) はCr-CubIの相転移を示し中間相はCub相のみである。ここではBABH(8)、BABH(11)、BABH(12)の同族体について、高圧DTA および圧力下の偏光顕微鏡観察により調べた相転移挙動およびCub相の相安定性の圧力依存性について紹介する。

第三には分子内に二つのキラルセンターを有するジキラル液晶化合物2-{4-[(R)-2-フロロヘキシルオキシ]フェニル}-5-{4-{(S)-2-フロロ-2-メチルデカノイルオキシ}フェニル}ピリミジン,(R,S)-FPPYと略記,の相転移挙動およびCub相の安定性の圧力依存性について紹介する。この化合物はCr-SmX\*-Cub-(SmC\*)-Iの相転移を示し,Cub相は可逆的に現われる。 $^{12}$ 等方相からの冷却過程でキラルなスメクチックC(SmC\*)相がモノトロピックに生成し,そのSmC\*相はわずか1~2℃の温度範囲であり,直ちにCub相へ吸熱転移する。同じ化学構造であっても(R,R)体や(S,S)体はCub相を発現しないことから,(R,S)-FPPYのCub相の生成は隣接分子間のキラル相互作用に基づくと推定されている。

第四には分子中央のコアに4個の芳香環を有し、一方の 分子末端にスペーサを介して全フッ素置換鎖, 他端に3本 のテトラデシルオキシ鎖を有するという非対称で扇型のポ リカテナー化合物, 14PC<sub>5</sub>Fと略記, の相転移挙動および Cub 相13)の安定性の圧力依存性について紹介する。この系 は常圧でCr-Cub-カラムナー相(Col<sub>tetra</sub>)-SmA-Iという相 転移を示す。等方相からの冷却により準安定結晶(Cr2) が生成し、Cr2-Cub-Coltetra-SmA-Iの相転移を可逆的に示 しCub 相は約11℃の温度範囲で現われる。 しかしこのCub 相の温度域で熱処理すると安定結晶(Cri)が生成するこ とが見いだされたため、このCub 相は準安定相とみなせる。 詳しいDSC熱分析の結果、熱処理で生成する安定結晶 (Cr<sub>1</sub>) を出発試料とした場合でも約2℃の狭い温度範囲で あるが安定Cub 相が存在し、Cr<sub>1</sub>-Cub-Col<sub>tetra</sub>-SmA-I の相 転移をとることを確認した。14) 安定Cub 相を示す14PC5F のCr<sub>1</sub>試料についてその相転移挙動および安定Cub相の相 安定性に及ぼす圧力効果を検討するために圧力下の偏光顕 微鏡観察を行った結果について紹介する。

第五には4-(エチルペントキシ)-アニリンベンジリデン-4'-カルボン酸, EPABCと略記, のラセミ体の相挙動およびCub相の安定性の圧力依存性について紹介する。15)分子内に不斉炭素を有し, またANBC系と同じく末端にカルボン酸基を有するため二量体を形成する。この系はCr-Cub-Iの相転移を示し中間相はCub相のみである。この系について圧力下の偏光顕微鏡観察により検討した結果について紹

介する。

# 3. 実験

ここで用いたANBC(16), <sup>7)</sup> ANBC(20), <sup>8)</sup> ANBC(22), <sup>8)</sup> BABH(8), <sup>10)</sup> BABH(11), <sup>11)</sup> (*R*,*S*)-FPPY, <sup>12)</sup> 14PC<sub>5</sub>F, <sup>13)</sup> EPABC<sup>15)</sup>のCub 液晶試料はそれぞれ共同研究者から提供していただいたものをそのまま用いた。圧力下の相転移挙動およびCub 相の安定性の圧力依存性は高圧下の広角 X 線回折, <sup>16)</sup> 高圧DTA<sup>16,17)</sup>による熱分析,サファイア窓付き高圧ホットステージ<sup>18,19)</sup>を用いた偏光顕微鏡(POM)による微細組織観察により測定,解析した。これら実験装置については参考文献を参照されたい。

# 4. キュービック相の圧力下の相転移挙動

# 4.1 ANBC(n)液晶

**Fig.1** にANBC(16) の昇温過程で作成した*T-P* 相図を示 す。ここで図中の記号 I<sub>1</sub> は ANBC(16) 二量体の等方液体 相、Ioは単量体の等方液体相を示す。ANBC(n)系の場合、 等方相転移に際してANBC(n) 二量体の分子間水素結合が 切れて単量体へ変化することが知られている。さてCub相 は常圧でSmC相とSmA相の間に約20℃の温度幅を有し、 空間群Ia3dの構造をとる。T-P相図をみると、正の勾配 (dT/dP) を示すSmC-Cub 転移曲線とCub-SmA 転移曲線 が圧力増加ともに接近して54 MPa, 205 ℃に三重点が存在 し、これより高圧域ではCub相は現れない。ここで注目さ れるのは、 高圧領域では Cub 相に代わってカラムナー (Col) 相が現われ、Cr-SmC-Col-SmA-Iの相転移が可逆 的に起こることである。このCol相は高圧領域で安定であ るが、Fig.1 の相図に見られるようにSmC-Col 転移曲線は 約60 MPaで途切れている。これは用いた高圧DTAの測定 精度の限界のために、三重点近傍の40~60 MPa領域で SmC-Col 転移を検出できなかったためである。

一方ANBC(16) の $I_1$ 等方相からの冷却過程の相転移挙動を検討したところFig.2の図がえられた。ここで注目される点は、全ての圧力下でCol相がSmA相の低温側に生成することである。高圧領域では可逆的な $I_1$ -SmA-Col-SmC- $Cr_1$ の相転移系列、また約60 MPa以下の低圧領域ではCub相がCol相とSmC相の間に発現し、 $I_1$ -SmA-Col-Cub-SmC- $Cr_1$ の相転移系列がみられる。低圧領域でCol相はCub相の高温側に位置し、そのCol-Cub 転移曲線は負の勾配を示す。圧力の増加とともにCol相の温度域は拡大する一方、Cub 相の温度領域は減少する。Fig.2からCol相、Cub相、SmC 相が約60 MPa、170 でで交わることがわかる。Fig.1 とFig.2 を合わせながめると、低圧領域ではCub 相が安定相であり、Col 相はモノトロピックな準安定相である(降温過程で現われるが昇温過程で現われない)ことが理解さ

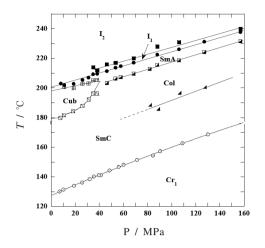


Fig.1 *T-P* phase diagram of ANBC(16) made in the heating mode using the high-pressure DTA apparatus. Heating rate: 5 ℃ min<sup>-1</sup>. I<sub>2</sub>, isotropic liquid of ANBC(16) monomer; I<sub>1</sub>, isotropic liquid of ANBC(16) dimer; SmA, smectic A phase; Cub, cubic phase; Col, columnar phase; SmC, smectic C phase; Cr<sub>1</sub>, crystalline phase.

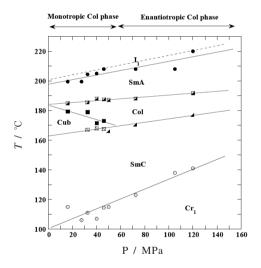


Fig.2 Phase behavior of ANBC(16) on cooling under various pressures which was measured using the high-pressure DTA apparatus. Cooling rate: 5 °C min -1.

れる。Fig.2 は最初に発表したShankar Raoら<sup>20)</sup>の相図と 定性的に一致している。当初,彼らとの間で三重点の違い が争点となったが,昇温過程と降温過程の相転移挙動の違 いに基づく差異であることが判明した。またFig.2 は常圧 下でも Co1 相の発現の可能性を示している。 改めて

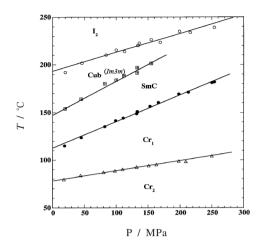


Fig.3 T-P phase diagram of ANBC(20) made using the high-pressure DTA apparatus. Heating rate:  $5 \, ^{\circ}$ C min  $^{-1}$ .

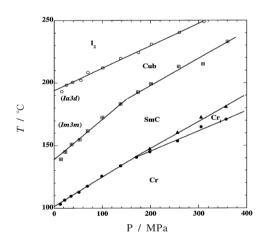


Fig.4 T-P phase diagram of ANBC(22) made using the high-pressure DTA apparatus. Heating rate: 5  $^{\circ}$ C min  $^{-1}$ .

ANBC(16)のDSC 冷却曲線を注意深く眺めると SmA-Cub 転移が二重ピークとして観測される場合があり、これは SmA-Cub 転移の途上でCol 相が瞬間的に現れ、 SmA-Col-Cub の連続転移が起こることを示唆している。 このように 高圧領域で安定な Col 相が低圧領域でモノトロピックな準 安定相に変わり、 Cub 相が安定相として存在することが明らかにされた。 今回のように等方相からの冷却過程では安定相のほかにモノトロピックな準安定相も生成する場合が しばしば生じ、冷却過程の相転移挙動を把握することにより液晶の相転移挙動全体を正確に理解することができる。

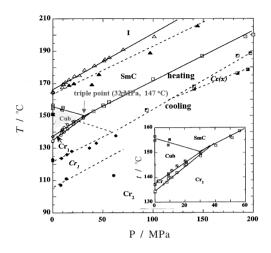


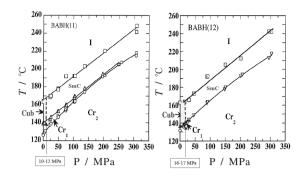
Fig.5 T-P phase diagram of BABH(8) made using the high-pressure DTA apparatus. Heating rate: 5  $^{\circ}$ C min  $^{-1}$ .

一方、ANBC(20) は常圧でCr-SmC-Cub(Im3m)-I転移、またANBC(22) はCr-SmC-Cub(Im3m)-Cub(Ia3d)-I転移を示し、低温側にIm3m構造、高温側にIa3d構造のCub相が現われることが知られている。Fig.3 にANBC(20) のT-P相図を、Fig.4にANBC(22) の相図を示す。ANBC(20)ではCub相の温度領域が圧力の上昇とともに単調に減少し、ANBC(16)と同様にCub相が消失する可能性を示唆している。一方、ANBC(22)では低圧領域で単調減少の傾向を示すものの、150 MPaを境にしてこれより高圧域でほぼ一定となりCub相は安定化している。ここでも高圧DTAの測定精度の限界のために、微小転移であるCub(Im3m)-Cub(Ia3d) 転移が検出できず相図上にその転移曲線を描けていない。現在のところANBC(22)のIm3m構造とIa3d構造の二つのCub相がどのような相挙動をとるか明らかでなく、将来解明されるべき課題である。

ANBC(n) の分子末端のアルキル鎖長が長くなることによるエントロピー増大の効果がCub相の安定性に寄与することは圧力下の相挙動でもみられるが、Fig.1~Fig.4の相図から、圧力印加はそのアルキル鎖のエントロピー効果を抑制し、Cub相を不安定化する方向に作用していることは明らかである。

# 4.2 BABH(n)液晶

BABH(8), BABH(10) はCr-Cub-SmC-I 相転移を示す。 Fig.5 にBABH(8)のT-P 相図を示す。ここでCr-Cub 転移 曲線は正の勾配を示す一方, Cub-SmC 転移曲線が負の勾 配を示すため, これら二つの転移曲線は低圧で交わり三重 点が32 MPa, 147 でにみられる。このためBABH(8) の



**Fig.6** *T-P* phase diagrams of BABH(11) and BABH(12) made using both the high-pressure DTA and high-pressure POM apparatus. Heating rate used with high-pressure DTA:  $5 \, \mathbb{C} \, \text{min}^{-1}$ . Heating rate used with the high-pressure POM:  $1 \sim 2 \, \mathbb{C} \, \text{min}^{-1}$ .

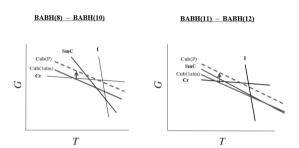


Fig.7 Schematic diagrams of Gibbs free energytemperature relation for BABH(8), BABH(10), BABH(11), and BABH(12).

BABH(11),BABH(12) は常圧下でCr-Cub-I 転移を示し中間相はCub 相のみである。圧力下でPOM 観察を行うとそれぞれ常圧~10-11 MPa,常圧~16-17 MPa の圧力範囲では常圧と同じ相転移挙動を示すが,それ以上の圧力ではSmC 相の微細組織が観測され,圧力印加によりCub 相からSmC 相へ圧力誘起の相転移が起こる。 Fig.6 にBABH(11) およびBABH(12) のT-P相図を示す。この圧力誘起SmC 相は圧力を下げると再びCub 相へもどることからこのSmC 相は高圧相と言える。

BABH(n) のこのような相挙動は**Fig.7** に示すGibbs 自由 エネルギー-温度曲線を用いて定性的に理解することがで きる。BABH(8) やBABH(10) ではCub 相とSmC 相の各

**Table 1** Thermodynamic quantities of the phase transitions for ANBC(16) and BABH(8).

Clapeyron equation

 $dT/dP = \Delta V/\Delta S \equiv T\Delta V/\Delta H$ 

#### BABH(8)

Phase transition	Δ <i>H</i> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS J K <sup>-1</sup> n	( · · · / ruum	$\Delta V$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Cr→Cub	51.8	127.1	0.3476	44.18
Cub→SmC	1.34	3.1	$-0.116_9 \sim -0.227_8$	$-0.3_6 \sim -0.7_0$
SmC→I	7.17	16.4	0.3014	$4.9_{4}$

$$\Delta V \ (=V_{\rm SmC} - V_{\rm Cub}) < 0$$

$$\therefore \quad \boxed{V_{\rm Cub} > V_{\rm SmC}}$$

#### ANBC(16)

Phase transition	Δ <i>H</i> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS J K <sup>-1</sup> mol	$-1$ $(dT/dP)_{1atm}$	$\Delta V$ cm <sup>3</sup> mol -1
$Cr \rightarrow SmC$	38.5	96.7	$0.350_{2}$	33.9
SmC→Cub	0.6	1.34	0.5910	0.8
Cub→SmA	1.5	3.18	$0.258_{5}$	0.8
$SmC\!\to\! I$	1.0	$2.1_{2}$	$0.248_{2}$	0.5

$$\Delta V \ (=V_{\text{Cub}} - V_{\text{SmC}}) > 0$$
$$V_{\text{Cub}} > V_{\text{SmC}}$$

エネルギー曲線が結晶の仮想融点より低い温度で交差するため、低温側にCub相、高温側にSmC相が現れる。一方BABH(11) やBABH(12) の場合はCub相とSmC相のエネルギー曲線は仮想融点より高温で交差するため、常圧では常にCub相だけ現われると理解される。Cub相の安定性が圧力に大きく影響される事実はGibbs自由エネルギーー温度曲線上でCub相のエネルギー曲線が上側にシフトすることを意味する。これからBABH(8) やBABH(10) では圧力印加によりCub-SmC転移温度は低下し、さらに圧力が増大するとCub相は消失しSmC相が現われ、またBABH(11)、BABH(12) では圧力印加により単一のCub相はかなり低い圧力で消え、代わりにSmC相が現れると理解できる。

# 4.3 ANBC(16) とBABH(8) のSmC-Cub 転移について 前節で、ANBC(n) 系は低圧領域でCr-SmC-Cub-Iの相 転移を示す一方、BABH(8) 及びBABH(10) はCr-Cub-SmC-Iの相転移をとり、SmC相とCub 相の相系列が逆転している。他の多くのCub 液晶は前者のANBC(n)と同じ 相転移系列をとることが多い。ここでANBC(16) とBABH(8) のSmC-Cub 転移についてClapeyronの式を適用してみると興味深い関係が導かれる。Table 1に両試料の熱力学データを示す。ANBC(16) の場合SmC-Cub 転移曲線は正の勾配(dT/dP>0)を示し、また転移エンタルピ

ーも正( $\Delta H>0$ )であることから $\Delta S>0$ となる。これに Clapeyronの式 $dT/dP=\Delta V/\Delta S$ を適用すると、 $\Delta V(=V_{\text{Cub}}-V_{\text{SmC}})>0$ の関係がえられる。これは転移点において $V_{\text{Cub}}>V_{\text{SmC}}$ の関係が成立することを示している。一方BABH(8)ではCub-SmC 転移曲線は負の勾配(dT/dP<0)を示すとともに転移エンタルピーは正であることから $\Delta S>0$ となり  $\Delta V(=V_{\text{SmC}}-V_{\text{Cub}})<0$ の関係がえられる。これから ANBC(16)の場合と同じ $V_{\text{SmC}}<V_{\text{Cub}}$ の関係が成立することがわかる。この関係はBABH(10)の場合でも成立する。これからANBC(16)とBABH(8)、BABH(10)の間ではCub相とSmC相の相系列に関係なく $V_{\text{SmC}}<V_{\text{Cub}}$ の関係が成立し、転移点においてSmC相の密度の方がCub相より大きいと言える。これが高圧下でのSmC相生成の理由の一つと考えられる。

# 4.4 (R,S)FPPY ジキラル液晶

**Scheme 1**に示すように、分子内にRとSの二つのキラ ルセンターをもつジキラル液晶化合物 (R,S)-FPPY は、Cr-SmX\*-Cub-(SmC\*)-Iの相転移を示し、等方相からの冷却 過程でキラルなスメクチックC (SmC\*) 相がモノトロピ ックに生成する。 この (R,S)-FPPY の相転移挙動および Cub 相の安定性の圧力依存性について圧力下のPOM 観察. 高圧DTAにより測定解析した。Fig.8に(R,S)-FPPYのT-P相図を示す。23) 圧力の増加とともにCub 相の温度領域が 減少する一方、SmX\*相の温度領域は拡大する。相図から SmX\*, Cub, Iの各相が交わる三重点が約53 MPa, 142 ℃に観測され、高圧領域では Cub 相は現われない。高 圧下ではCub相に代わってSmC\*相が生成し、Cr-SmX\*-SmC\*-Iの相転移が可逆的に起こる。ここでSmX\*相, SmC\*相をそれぞれSmC相、Col相に置き換えてみると、 Fig.8 はANBC(16) の相図とよく似ていることに気づく。 SmX\*-SmC\* 転移曲線が途中で切れているのも ANBC(16) のSmC-Col 転移の場合と似ている。 そこで冷却過程の相転 移挙動を検討した。Fig.9 に等方相からの冷却過程の相挙 動の圧力依存性を示す。ここでSmC\*相が全ての圧力下で 生成することがわかる。常圧と同じ相転移挙動は常圧~ 13-14 MPa の低圧領域に限られ、SmC\* 相からCub 相、さ らにSmX\*相, 安定結晶へと転移する。一方13-14 MPa以 上では、生成したSmC\*相はそのまま過冷却される。しか し14~53 MPaの中間圧力領域では過冷却されたSmC\*相 を再昇温するとCub 相へ転移しその後再冷却するとCub-SmX\*-Cr 転移が見られ、常圧と同じ相転移挙動を観測する ことができる。一方53 MPa以上の高圧下ではもはやCub 相は生成せず、Cr-SmX\*-SmC\*-Iの相転移が起こる。こ れからSmC\*相は高圧領域で安定相であるが、53 MPa以 下の圧力下ではモノトロピックな準安定相と見なすことが

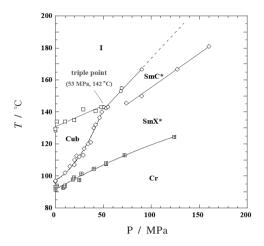
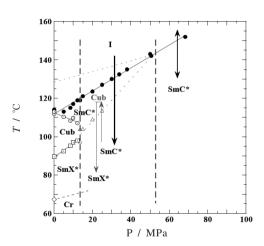


Fig.8 Phase diagram of (R,S)-FPPY made using both the high-pressure DTA and high-pressure POM apparatus. Heating rate used with high-pressure DTA:  $5 \, \mathbb{C} \, \text{min}^{-1}$ . Heating rate used with the high-pressure POM:  $1 \sim 2 \, \mathbb{C} \, \text{min}^{-1}$ .

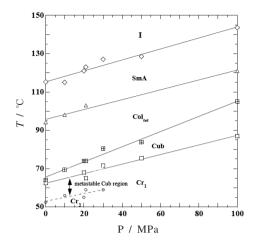


**Fig.9** Phase behavior of (R,S)-FPPY on cooling under various pressures which was measured using the high-pressure POM. Cooling rate:  $1 \sim 2 \, \text{C} \, \text{min}^{-1}$ .

できる。圧力印加により末端アルキル鎖のエントロピー効果が抑制されるとともに分子鎖間のキラル相互作用も弱められるため、Cub相は生成せずヘリカル構造のキラルSmC\*相が安定になると推定される。

# 4.5 14PC<sub>5</sub>F ポリカテナー化合物

ポリカテナー化合物では通常、分子中央部のコアをはさんで分子の両末端に4~6本のアルキル鎖が対称的に結合した分子形状を有する。これらはCr-SmC-Cub(*Im3m*)-I 相転



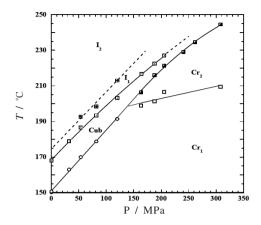
**Fig. 10** *T-P* phase diagram of  $14PC_5F$  made using the high-pressure POM. Heating rate:  $1 \sim 2 \,^{\circ}\text{C}$  min<sup>-1</sup>.

移あるいはCr-Cub(Im3m)-I 転移を示す場合が多い。それに対して, $Scheme\ 1$ に示される非対称構造のポリカテナー化合物  $14PC_5F$  はCr-Cub- $Col_{tetra}$ -SmA-I の相転移を示す。熱履歴により  $14PC_5F$  のCub 相は約 11 C の温度範囲の準安定相から約 2 C の温度範囲の安定 Cub 相に変化する。熱処理で生成する  $Cr_1$  試料が $Cr_1$ -Cub- $Col_{tetra}$ -SmA-I の相転移をとることを DSC やPOM 観察により確かめた。 $^{14}$ )ここでは熱処理で生成する安定結晶  $Cr_1$  相を出発試料として,その相転移挙動の圧力依存性および安定 Cub 相の圧力依存性について紹介する。Fig.10 にそのT-P 相図を示す。安定 Cub 相は $Cr_1$  相と  $Col_{tetra}$  相の間に存在し,圧力の増加とともにその温度領域が拡大する。 $^{14}$  このような相挙動はこれまでに述べた ANBC(n),BABH(n),(R,S)-FPPY のCub 相の相挙動と対照的であり, $14PC_5F$  のCub 相は高圧下で安定である。 $^{14}$ 

# 4.6 EPABC ラセミ化合物

ラセミ体のEPABC は中間相としてCub 相のみ示し,可逆的なCr-Cub-Iの相転移を示す。このCub 相はIa3d 構造と推定されている。 $^{15}$  EPABC のCub 相の安定性の圧力依存性について高圧DTA および圧力下のPOM 観察により検討した結果について紹介する。Fig.11 にそのT-P 相図を示す。EPABC のCub 相は測定した300 MPa の全圧力下で認められ,きわめて安定であることが確認された。 $^{24}$  ただし圧力の増大とともにCub 相の温度領域が漸減する傾向が認められた。

本稿では、高圧下で安定なCub相は14PC<sub>5</sub>FとEPABC の二例だけであるが、リオトロピック液晶系の場合では過 剰水の存在下の脂肪酸/ホスファチジルコリン2:1混合系



**Fig.11** *T-P* phase diagram of EPABC made using the high-pressure POM. Heating rate:  $1 \sim 2 \, \text{°C min}^{-1}$ .

の2LA/DLPC, 2MA/DMPC 及びDDPE系でも高圧下で安定なCub 相が見られる<sup>25-27)</sup>ので, 圧力下で安定なCub 相はむしろ広く存在すると言える。

# 5. まとめ

Cub 液晶相には、圧力印加で不安定化し比較的低い圧力 で消失する場合と高圧下でも安定に存在する二つの圧力依 存性がみられた。前者はANBC(16), BABH(8), BABH(10), (R,S)-FPPY が例としてあげられ, 中間相と してCub相とSmC相が連続して現れる系に共通している。 ANBC(16), (R,S)-FPPY系では, T-P相図でSmC(また はSmX\*) - Cub 転移曲線が正の勾配 (dT/dP) を示すこと, そしてCub 相の高圧限界を示す三重点が存在する。 相系列 としてCub相はSmC相の高温側に位置し、Cr-SmC-Cub-Iの相転移をとる場合が多い。しかしBABH(8), BABH(10) ではCub 相は反対にSmC 相の低温側に現れCr-Cub-SmC-I の相転移を示す。 その相図でCub-SmC 転移曲線は負の勾 配(dT/dP)を示しきわめて低圧に三重点が存在する。こ こでANBC(16) とBABH(8) のSmC-Cub 転移にClapeyron の式を適用すると、相系列に関わらず $V_{Cub} > V_{SmC}$ の関係が 成立つことが導かれる。これは転移温度でCub相のモル容 積がSmC相のモル容積より大きい、 言い換えればSmC相 の方が高密度であることを示す。 これから ANBC(n) 系お よびBABH(n)系では、高圧下でSmC相がより安定である と言える。このようにSmC相をともなう相転移系列のサー モトロピック Cub 相は圧力印加により不安定化しSmC 相に 転移する。これに対してポリカテナー化合物 (14PC<sub>5</sub>F) やラセミ化合物 (EPABC) では、Cr-Cub-Col-I あるいは Cr-Cub-I の相転移系列を示し、Cub 相は高圧下でも安定で ある。 またリオトロピック液晶でも圧力下で安定な Cub 相

が報告されている。25-27)

このようにCub相の相安定性には、圧力印加で不安定化し消失する場合と高圧下でも安定な場合が見られる。Cub相の安定性の圧力依存性になぜこのような差異が生じるのか今後さらなる解明が期待される。

# 謝辞

本研究を行うにあたっては、ANBC(n)、BABH(n) 同族体の液晶試料を提供していただくとともに、貴重な示唆および議論をいただいた、共同研究者の岐阜大学 沓水祥一助教授、筑波大学の齋藤一弥教授、大阪大学の徂徠道夫名誉教授に謝意を表します。 またEPABC のキュービック液晶、ポリカテナー化合物  $14PC_5F$  のキュービック液晶をそれぞれ提供していただいた、科学技術振興機構横山液晶微界面プロジェクトに所属していた新居輝樹博士(現、富士フィルム株式会社)、西川悦吏博士(現、イハラケミカル株式会社)の両名にこの場を借りて謝意を表します。 また分子内に二つのキラル部位を有するジキラル液晶化合物 (R,S)-FPPY を提供していただくとともに結果について貴重な助言をいただいた弘前大学の吉沢篤教授に謝意を表します。

# 文 献

- S. Diele and P. Göring, (Eds.; D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill), Handbook of Liquid Crystals, Vol.2, (Weinheim, Wiley-VCH), p.887-900 (1998).
- 2) 齋藤一弥, 徂徠道夫, 液晶 5, 20 (2001).
- 3) 齋藤一弥, 熱測定 32[3], 133 (2005).
- 4) 沓水祥一, 齋藤一弥, 固体物理 41[6], 379 (2006).
- 5) G. W. Gray, B. Jones, and F. Marson, *J. Chem. Soc.*, 393 (1957).
- D. Demus, G. Kunicke, J. Neelsen, and H. Sackmann,
   Z. Naturforsch. 23a, 84 (1968).
- S. Kutsumizu, M. Yamada, and S. Yano, *Liq. Cryst.* 16, 1109 (1994).
- S. Kutsumizu, R. Kato, M. Yamada, and S. Yano, J. Phys. Chem. B 101, 1666 (1998).
- D. Demus, A. Gloza, H. Hartung, A. Hauser, I. Rapthel, and A. Wiegeleben, *Cryst. Res. Technol.* 16, 1445 (1981).
- N. Morimoto, K. Saito, Y. Morita, K. Nakasuji, and M. Sorai, *Liq. Cryst.* 26, 219 (1999).
- H. Mori, S. Kutsumizu, T. Ito, M. Fukatami, K. Saito, K. Sakajiri, and K. Moriya, *Chem. Lett.* 35, 362 (2006).
- 12) A. Yoshizawa, J. Umezawa, N. Ise, R. Sato, Y. Soeda, T. Kusumoto, K. Sato, T. Hiyama, Y. Takanishi, and H. Takezoe, Jpn. J. Appl. Phys. 37,

- L942 (1998).
- E. Nishikawa, J. Yamamoto, and H. Yokoyama, J. Mater. Chem. 13, 1887 (2003).
- 14) Y. Maeda, E. Nishikawa, and H. Yokoyama, *Liq. Cryst.* 33, 865 (2006).
- T. Niori, J. Yamamoto, and H. Yokoyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 364, 843 (2001).
- Y. Maeda and H. Kanetsuna, Bull. Res. Inst. Polym. Tex. 149, 119 (1985).
- 17) Y. Maeda, Thermochim. Acta 163, 211 (1990).
- Y. Maeda and M. Koizumi, Rev. Sci. Instrum. 67, 2030 (1996).
- Y. Maeda and M. Koizumi, Rev. High Pressure Sci. Technol. 7, 1532 (1998).
- D. S. S. Rao, S. K. Prasad, V. Prasad, and S. Kumar, *Phys. Rev. E.* 59, 5572 (1999).
- Y. Maeda, K. Saito, and M. Sorai, *Liq. Cryst.* 30, 1139 (2003).
- Y. Maeda, T. Ito, and S. Kutsumizu, *Liq. Cryst.* 623 (2004).
- Y. Maeda, H. Yokoyama, A. Yoshizawa, and T. Kusumoto, *Liq. Cryst.* 34, 9 (2007).
- 24) Y. Maeda, T. Niori, J. Yamamoto, and H. Yokoyama, Thermochim. Acta 428, 57 (2005).
- P. M. Duesing, J. M. Seddon, R. H. Templer, and
   D. A. Mannock, *Langmuir* 13, 2655 (1997).
- 26) R. H. Templer, J. M. Seddon, N. A. Warrender, A. Syrykh, Z. Huang, R. Winter, and J. Erbes, J. Phys. Chem. B. 102, 7251 (1998).
- 27) R. Winter, J. Erbes, R. H. Templer, J. M. Seddon, A. Syrykh, N. A. Warrender, and G. Rapp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 887 (1999).

# 要旨

カラミチック液晶分子の特徴である棒状の分子構造をもちながら三次元の光学等方性を示すサーモトロピックのキュービック液晶についてその相転移挙動や相安定性の圧力依存性について述べた。キュービック液晶の相安定性の圧力依存性は大きく二つに分けられる。一つはANBC(n),BABH(n)のようにそのキュービック相の低温あるいは高温側にスメクチックC(SmC)相を伴う相系列をとるケースである。圧力の増加とともにキュービック相が消失するため、T-P相図上に三重点がみられる。もう一つのケースはポリカテナー化合物の14PCsF及びEPABC液晶で見られるキュービック相のように高圧でも安定なケースである。本稿ではキュービック相を示すいくつかの液晶化合物についてその相転移挙動およびキュービック相の安定性の圧力依存性を検討した結果について紹介した。



前田洋治 Yoji Maeda

東京工芸大学工学部ナノ化学科, Dept. of Nanochemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic Univ., TEL. 046-242-9614, FAX. 046-242-3000, e-mail: ymaeda@nano.t-kougei.ac.jp

研究テーマ:高分子および低分子液晶 (光学等方性液晶,バナナ型液晶等)の 圧力下の相転移

趣味:サイクリング、テニス