

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 14PC₅F 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。¹⁾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

© 2007 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis. 214 Netsu Sokutei 34 (5) 2007



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。²⁻⁴⁾ サーモトロピックの Cub液晶相についてすぐれた解説²⁻⁴⁾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液晶の化学構造を 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 ルオキシーニトロビ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。7)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-キュービック(Cub)相-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=15~26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。9BABH(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 $n = 6 \sim 18$ 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 $n = 11 \sim 18$ のBABH(n) はCr-Cub-I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, 14PC5F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 (Coltetra)-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 (Cr₁) 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、Cr1-Cub-Coltetra-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Cr1 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), ⁷⁾ ANBC(20), ⁸⁾ ANBC(22), ⁸⁾ BABH(8), ¹⁰⁾ BABH(11), ¹¹⁾ (*R*,*S*)-FPPY, ¹²⁾ 14PC₅F, ¹³⁾ EPABC¹⁵⁾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, ¹⁶⁾ 高圧DTA^{16,17)}による熱分析, サファイア窓付き高圧 ホットステージ^{18,19)}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」はANBC(16) 二量体の等方液体 相、L、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I₁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I₁-SmA-Col-SmC-Cr₁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,I₁-SmA-Col-Cub-SmC-Cr₁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 °C min⁻¹. I₂, isotropic liquid of ANBC(16) monomer; I₁, isotropic liquid of ANBC(16) dimer; SmA, smectic A phase; Cub, cubic phase; Col, columnar phase; SmC, smectic C phase; Cr₁, 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: $5 \degree C \min^{-1}$.

れる。Fig.2 は最初に発表したShankar Raoら²⁰⁾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Col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 ℃ min⁻¹.



Fig.4 T-P phase diagram of ANBC(22) made using the high-pressure DTA apparatus. Heating rate: 5 ℃ 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 ℃ 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ぽ一定 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 ℃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: $5 \,^{\circ}C \,^{\circ}min^{-1}$. Heating rate used with the high-pressure POM: $1 \sim 2 \,^{\circ}C \,^{\circ}min^{-1}$.



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

Cub相は低い圧力領域に制限される。BABH(10) も同様な 相図を示す。そのCub-SmC 転移曲線はさらに大きな負の 勾配を示すために, 10-11 MPa, 144℃に三重点がみられ る。BABH(10)のCub相はさらに常圧~10-11 MPaとい う狭い圧力領域に制限される。^{21,22)}

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 Al	NBC(16) and	ΒA	BH(8).

Clapeyron equation	
$\mathrm{d}T/\mathrm{d}P = \Delta V/\Delta S \equiv T_A$	$\Delta V / \Delta H$

<u>BABH(8)</u>							
Phase transition	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J K ⁻¹ m	$(dT/dP)_{1atm}$	ΔV cm ³ mol ⁻¹			
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	4.94			
$\Delta V \ (=V_{\rm SmC} - V_{\rm Cub}) \ < \ 0$							
.:. [$V_{ m Cub} > 7$	V _{SmC}					

ANBC(16)

Phase transition	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J K ⁻¹ m	$(dT/dP)_{1atm}$	$\Delta V \ \mathrm{cm}^3 \mathrm{mol}^{-1}$		
Cr→SmC	38.5	96.7	0.3502	33.9		
SmC→Cub	0.6	1.34	0.5910	0.8		
Cub→SmA	1.5	3.18	0.2585	0.8		
SmC→I	1.0	2.1_{2}	0.2482	0.5		
ΔV ($= V_{\rm Cub} - V$	$V_{\rm SmC}) >$	0			
$V_{ m Cub} > V_{ m SmC}$						

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、 $\Delta V(=V_{Cub} - V_{SmC}) > 0$ の関係がえられる。これは転移点において $V_{Cub} > V_{SmC}$ 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 $\Delta V(=V_{SmC} - V_{Cub}) < 0$ の関係がえられる。これから ANBC(16)の場合と同じ $V_{SmC} < V_{Cub}$ 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 $V_{SmC} < V_{Cub}$ 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*相はそのまま渦冷却される。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: $5 \,^{\circ} {\rm C} \, {\rm min}^{-1}$. Heating rate used with the highpressure POM: $1 \sim 2 \,^{\circ} {\rm C} \, {\rm min}^{-1}$.



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

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 14PC₅F 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 highpressure POM. Heating rate: $1 \sim 2 C \min^{-1}$.

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ボリカテナ ー化合物14PC₃FはCr-Cub-Col_{tetra}-SmA-Iの相転移を示す。 熱履歴により14PC₃FのCub相は約11℃の温度範囲の準安 定相から約2℃の温度範囲の安定Cub相に変化する。熱処 理で生成するCr₁試料がCr₁-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Cr₁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Cr₁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,14PC₃F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14PCsF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: $1 \sim 2 C \min^{-1}$.

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²⁵⁻²⁷⁾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(14PC₅F) 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14PC₅F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).
- 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,

解 説

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).
- 15) T. Niori, J. Yamamoto, and H. Yokoyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **364**, 843 (2001).
- 16) Y. Maeda and H. Kanetsuna, Bull. Res. Inst. Polym. Tex. 149, 119 (1985).
- 17) Y. Maeda, Thermochim. Acta 163, 211 (1990).
- 18) Y. Maeda and M. Koizumi, *Rev. Sci. Instrum.* 67, 2030 (1996).
- Y. Maeda and M. Koizumi, Rev. High Pressure Sci. Technol. 7, 1532 (1998).
- 20) 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).
- 22) Y. Maeda, T. Ito, and S. Kutsumizu, *Liq. Cryst.* 31, 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).
- 25) 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).
- 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の温度領域は 縮小し,比較的低い圧力で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