



研究ノート

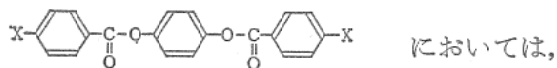
## 液晶物質の化学構造と液晶相の熱安定性

竹中俊介\* 艸林成和\*\*

結晶と通常の等方性液体との間に液晶相とよばれる熱力学的に安定な中間相を示す物質が約100年前から知られており、化学、物理、生物の各分野で興味をもたれてきた。周知のようにこの液晶状態における異方性、特に電気光学的性質を利用した表示装置が実用化され、液晶の応用的研究はめざましい進展をみせている。

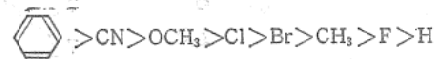
このような状況の下で、液晶を形成する化合物の構造ならびに、液晶相の熱安定性と化学構造との関係は基礎的にも応用的にも重要な研究課題であり、多くの研究者により調べられてきたが、いまだ不明の点が多い。ただ、非常に定性的ではあるが液晶性を示すための条件として、分子が剛直で直線性にすぐれ、適当な大きさの分子間力をもつことが必要であるといわれている。従って液晶分子は例えば、ベンゼン環等の芳香環を中心とした比較的剛直で分極性のある細長い核部分を有しており、また分子末端に極性をもつグループや直鎖状アルキルないしアルコキシ基を伴っている場合が多い。

この液晶性ないし液晶相の熱安定性には分子の立体構造及びその電気的な効果が密接に関連しており、例えば、分子の末端に各種置換基を導入した場合の転移温度に及ぼす置換基効果は次のように表わされている<sup>1)</sup>。すなわち、



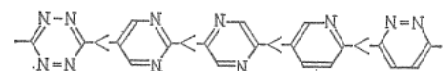
ネマチック一等方性液体転移温度  $T_{N-1}$  はXの種類により  $\text{CN} > \text{COOCH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{NO}_2 > \text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{F}$  の順となり、また、

$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{Cholesteryl})$  の場合はコレステリック一等方性液体転移温度  $T_{\text{Ch-1}}$  はXの種類により



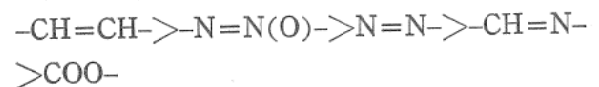
の順となる。(液晶はその状態により、スメクチック、ネマチック、コレステリックに分類されている。)このような置換基効果は、置換基導入による双極子モーメント、分極率の異方性の変化と関係づけられることが多い。一方芳香環のメタ位、オルト位における置換基は、電気的効果の影響を受けず、もっぱら置換基のかさ高さが液晶の熱安定性を支配しているようである。

核部分における双極子、分極率の変化も液晶相の熱安定性に影響をおよぼす。液晶の典型的な化学構造  $\text{R}_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_2$  において中心結合基Xを窒素を含む芳香環で置換すると液晶相の熱安定性は、次のような順となり顕著な変化を示す。(この場合、 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_5\text{H}_{11}$ )



立体的類似性を考慮するとこの液晶相の熱安定性の変化は隣接する芳香環との共役によって生ずる分極性の差によるものと考えられる<sup>2)</sup>。

また、上記の典型的な構造において中心結合基Xが芳香環以外の場合、ネマチック相の熱安定性はほぼ次のようになる(ただし、 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ 、 $\text{R}_2 = \text{C}_8\text{H}_7\text{O}$  の場合)。



この結果は隣接する芳香環との共役性およびこの結合基部分の剛直性が重要であることを示している<sup>3)</sup>。

ところが、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、など

\*竹中俊介(Shunsuke TAKENAKA), 大阪大学, 工学部, プロセス工学専攻, 助手, 理学博士, 有機材料化学

\*\*艸林成和(Shigekazu KUSABAYASHI), 大阪大学, 工学部, プロセス工学専攻, 教授, 工学博士, 有機材料化学

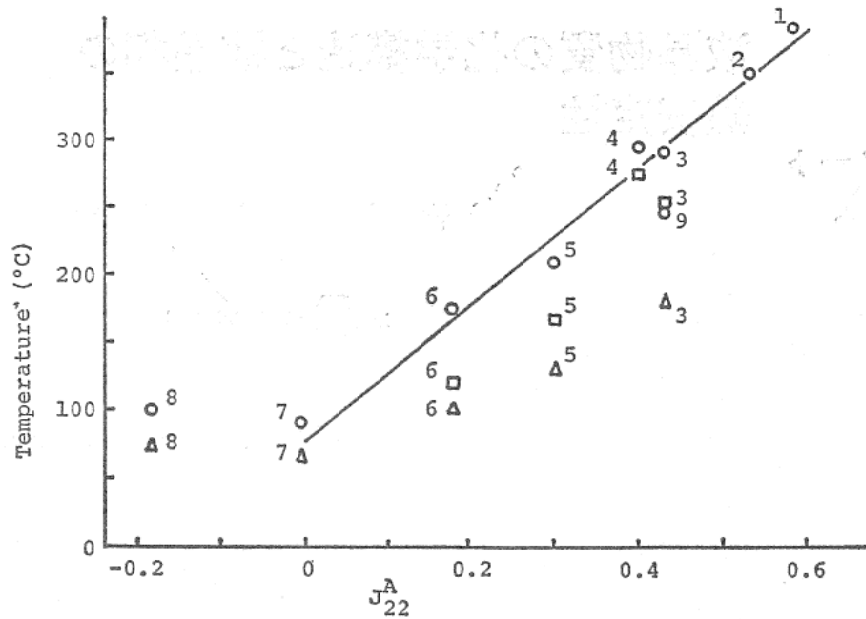
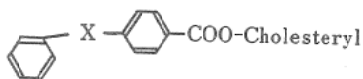


図1  $C_6H_5-X-C_6H_4-$  基を含むステロイドエステルの転移温度と  $C_6H_5-X-C_6H_5$  の  $J_{22}^A$  との関係

- コレステリルエステルの  $T_{Ch-I}$
  - シトステリルエステルの  $T_{Ch-I}$
  - △ シトステリルエステルの  $T_{S-Ch}$  (スメクチック-コレステリック転移温度)
- 番号はXを示す 1:  $-CH=CH-$ , 2:  $-CH=N-$ , 3: なし, 4:  $-COO-$ ,  
5:  $-CO-$ , 6:  $-O-$ , 7:  $-S-$ , 8:  $-CH_2-$

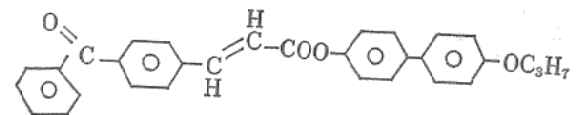
で代表される一連の中心結合基は分子の直線性を損うとの理由から、従来、液晶化合物にはほとんど用いられていない。しかし、これら中心結合基の液晶相の熱安定性におよぼす効果をしらべることは、新しい材料の開発のためにも興味あることと思われる。このため、先ず、下式



に示すような構造のコレステロールのエステルを合成し、その転移温度を検討した。これらのコレステリック相は予想以上に安定であり、しかもカルボン酸部分の電気的効果が強く影響していた<sup>4)</sup>。また、図1に見られるようにこの系のコレステリック相の熱安定性は、カルボン酸部分の角相関関数  $J_{22}^A$  値とよい相関を示している。β-シトステリルエステルのコレステリック相、スメクチック相の熱安定性も同様の傾向を示している。スメクチック相の傾きがコレステリック相の傾きに比べて小さいことはスメクチック相の熱安定性が電気的効果を比較的受けにくいことを示している。この  $J_{22}^A$  値は、前述のカルボン酸部分に相当する化学種が液体中で

互にどのような分子配列をとり易いかを示すパラメータであるが、上記の結果から見るとこの  $J_{22}^A$  値は、液晶相の熱安定性をみつめる良い指標になると思われる。

図1はまた、ベンゾフェノンのようなカルボニル基を中心結合基として含む系では曲がり構造をもっているにもかかわらず十分安定な液晶相を与える物質が存在することを暗示している。事実、コレステロールを含まぬ系で、ベンゾフェノン骨格をもつ幾つかの液晶化合物を見出すことができた。詳細は検討中であるが、下記のは、



$T_{N-I}$  が200°C程度の安定なネマチック相を示す分子の直線性と液晶性との関連で、前述のコレステリル4-ベンゾイルベンズエートの4'位に直鎖アルキルを導入し、炭素鎖を延ばしてゆくことも試みた。炭素数の増加と共にこの折れ曲がり部分は分子中央に移動し液晶相にとって不利になると思われるにもかかわらず、図2に

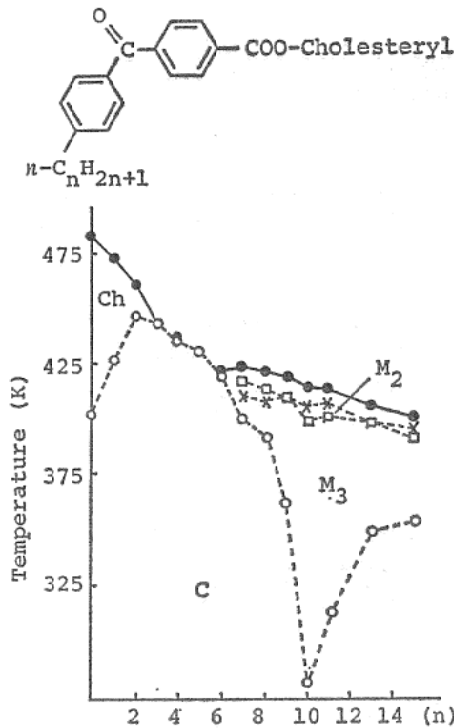
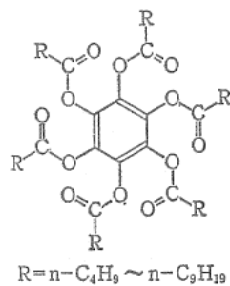


図2 コレステリル 4-(4'-アルキルベンゾイル)ベンゾエートの転移温度とアルキル炭素数 (n)  
 ● Ch-I, × M<sub>2</sub>-Ch, □ M<sub>3</sub>-M<sub>2</sub> (又は Ch), ○ C-Ch (又は M<sub>3</sub>, I)  
 Cは結晶; M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>はスメクチックの各多形を示す

示すようにコレステリック相, スメクチック相の熱安定性はそれほど低くならなかった<sup>5)</sup>。

下記の例も一見して明らかなように分子は全く直線性をもたないにもかかわらず液晶相を示している<sup>6)</sup>。



ただし, この場合の分子配列は従来の液晶相におけるものとは異なっているため特に円盤状中間相とよばれている。

また, 従来, 液晶物質の核部分には剛直性と

分極率異方性のため複数の芳香環が用いられていたが, 最近では, 芳香環の数を減らしたり, 中央結合基を無くしたり, 芳香環の一部をシクロヘキサン, ビシクロオクタン, ジオキサン, ピペラジン等の非芳香環に変えるなどして材料特性の改善が各所で行なわれている。これらの物質では構造的にも電気的効果の点でも初めに述べた液晶分子の特徴を備えているとは, 言い難くなってきている。

更に, 3β-n-アルキル-5α-コレステランのような極性基を全く含まず, 分子の直線性にも疑問がある化合物で安定なコレステリック相が報告されている。

以上述べたように, 分子の直線性, 剛直性, 極性, 分極率は液晶相の熱安定性を高めている。しかし, これらが液晶相形成の本質的条件であるとは必ずしも言えないようである。液晶性と分子構造の関係はますます多様化し, 今後多くの新しい液晶物質が見出される可能性が考えられる。このことはまた, 現在, 利用されている液晶特性の改善, ならびに新たな機能をもつ液晶の開発に希望を与えるものと思われる。

#### 引用文献

- 1) J.P. Schroeder, D.W. Bristol, J. Org. Chem., **38**, 3160 (1973); M.J.S. Dewar, A.C. Griffin, J. Chem. Soc. Perkin 2, 713 (1976).
- 2) J.A. Nash, G.W. Gray, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **25**, 299 (1974).
- 3) W.H. de Jeu, J. van der Veen, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **40**, 1 (1977).
- 4) M. Koden, S. Takenaka, S. Kusabayashi, Chem. Lett., 471 (1980).
- 5) M. Koden, T. Yagyu, S. Takenaka, H. Terauchi, S. Kusabayashi, Chem. Lett., 269 (1981).
- 6) S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, S. Kumar, N.V. Madhusudana, S. Shashidhar, G. Venkatesh, J. Phys., **40**, C3-120 (1979).