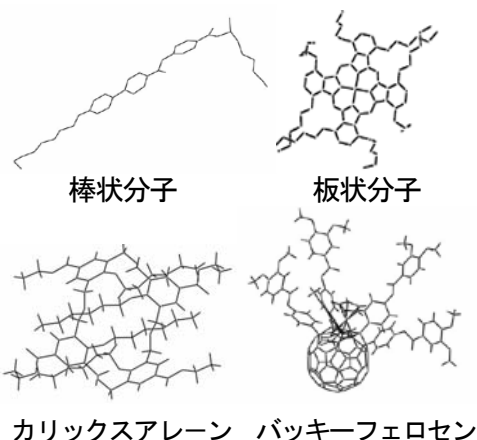


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	4. 材料
中項目	—
小項目	4-0-1. 液晶

概要（200字以内）

結晶相と液晶相の間には、一次の相転移が存在し、構造的な関連は、基本的に切れているが、系統的な結晶構造の知見は、液晶相の分子構造、配列および分子間相互作用を知る上で、有用である。現在、古典的な棒状、板状液晶に加え、多様な形状の分子やその集合体の液晶性が研究されており、これら新規化合物についても、単結晶構造解析の知見が液晶相の構造や発現機構の理解に役立てられている。今後は、さらに複雑で大きな分子の構造解析法の発展が望まれる。



現状と最前線

液晶の研究は、化学・生物・物理の各分野にまたがり、基礎研究と応用技術開発が、互いを牽引しつつ発展してきたという特徴を有する。化学の立場からは、古典的な棒状(calamitic)、板状(discotic)液晶に加え、ボウル型、バナナ型、フォーク型、デンドリマー分子、扇形分子の自己集合による液晶形成など、多種多様な新規化合物の液晶性が研究されている。

ここでは、液晶性化合物の結晶の構造及び熱物性に関する研究の現状を述べる。1997年までの、棒状液晶分子の結晶構造については、142化合物の150個の結晶構造をまとめたレビューがある[1]。結晶相と液晶相の間には、大きなエンタルピー変化を伴う一次の相転移が存在し、その構造的な関連は、基本的には切れている。それにもかかわらず、液晶性物質の結晶構造について知見を得る意味は、以下の点であると考えられる[2]。

(1) 分子間相互作用を受けた分子のリアルな構造が分かる。

既に旧聞に属するが、初めての反強誘電性液晶物質の結晶中で、L型に折れ曲がった分子構造が見いだされ(K. Horii et al., 1993)、反強誘電性の発現機構と分子の折れ曲がりの関連を明らかにする実験的・理論的研究を促した例が挙げられる。

(2) 分子の3次元配列と分子間相互作用が明らかになる。

一例として、一連のジフェニルピリミジン化合物の結晶構造解析の結果、光学的に等方性の液晶相を発現する化合物の結晶中でのみ、CH \cdots N水素結合によるピリミジン環のリボン状配列

が見いだされ、等方性液晶相の発現に寄与していることが示唆された (K. Hori et al., 2004)。他の例では、パーフルオロアルキル (Rf) 鎖をもつ液晶性物質の結晶構造が、アルキル鎖長により系統的な結晶構造変化を示し、液晶相の発現の有無とよい相関を示した。これらの知見から Rf 鎖の影響が半定量的に見積もられた (M. Yano et al., 2004)。

現在、従来のカテゴリーに属さない様々な分子の液晶性が精力的に研究されている。そのような場合にも、例えば、バッキーフェロセン (M. Matsuo et al., 2006)、カリックスアレーン (S. Kohmoto et al., 2006) など、大きな分子構造をもつ液晶関連物質の結晶構造が、液晶相の構造や発現機構の理解に役立てられている。

しかしながら、液晶性物質は、結晶性が悪く、薄片状、針状など、構造解析に適当な単結晶を作成するのが困難な場合が多い。自己集合等で、構造単位が大きくなる傾向も、構造解析を困難にすることは否めず、この点のブレークスルーが必要になるであろう。

熱測定研究は、回折法や分光法などの構造化学的な研究と相補的な手段である。その威力を示す一例では、光学的に等方性の液晶相を発現する長鎖化合物 (上記とは別) の熱容量を、結晶状態から精密に測定し、乱れたアルキル鎖の役割を明らかにした [3]。実用的な見地からも、液晶相が発現するか否かは、結晶相との相対的な安定性によって決まるので、結晶構造と熱力学的安定性の関係は重要である。また、結晶多形は、分子間相互作用の拮抗の直接的帰結であり、結晶構造と熱力学的安定性の関連を見いだす意義は大きい。

[1] W. Haase, M. A. Athanassopoulou, Structure and Bonding, 94, 139 (1999).

[2] 堀 佳也子、液晶 (日本液晶学会誌), 5, 316 (2001).

[3] 齋藤一弥、徂徠道夫、液晶 (日本液晶学会誌), 5, 20 (2001).

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

大きな格子定数に対応する微小結晶と粉末結晶に対する、放射光など強力 X 線を利用した回折装置の開発。幅広い研究者が必要に応じて使えることが望まれる。

結晶構造のパッキングエネルギーを簡便に見積もる方法の開発。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

上記の充実・発展

キーワード

液晶、結晶構造、分子間相互作用、熱力学的安定性

(執筆者: 堀 佳也子)