

ディスコティック液晶 HAT-C8の特異な熱的挙動

従来、液晶状態を示すのは長い直線状分子と相場が決っていたのですが、円盤状分子が新しいタイプの液晶状態を示すことが1979年にインドで発見されました。円盤状分子の一般形は中心に芳香族環などの盤状コアがあり、そこからフレキシブルなアルキル鎖が数本放射状に伸びたものです。中心コアがベンゼンであるディスコティック液晶の熱物性については本レポートのNo 1で紹介しましたが、今回はコアがベンゼンよりずっと大きいトリフェニレンの化合物を研究対象にしました。図1に示した分子構造を持ち、簡単のためHAT-C8と呼ぶことにします。結晶を昇温するとまず融解が起り、ディスコティック液晶相（D相と呼ぶことにします）を経て等方性液体（IL相）になります。HAT-C8の場合にはD相を示す温度領域がベンゼンコアのものよりずっと広いので、D相の研究には都合が良いわけです。

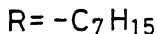
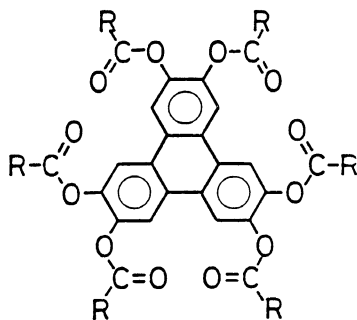


Fig. 1 Molecular structure of HAT-C8.

この研究は米国 Harvey Mudd College の G. R. Van Hecke 教授との協同研究であり、教授自身も2ヶ月半当施設に滞在され熱容量測定を共に行ないました。まず最初にHAT-C8の熱挙動を熱分析（DTA 及び DSC）で調べたとこ

ろ、予想以上に複雑であることが判明しました。特に結晶のアニールの仕方によりさまざまな結晶相が現われたのです。

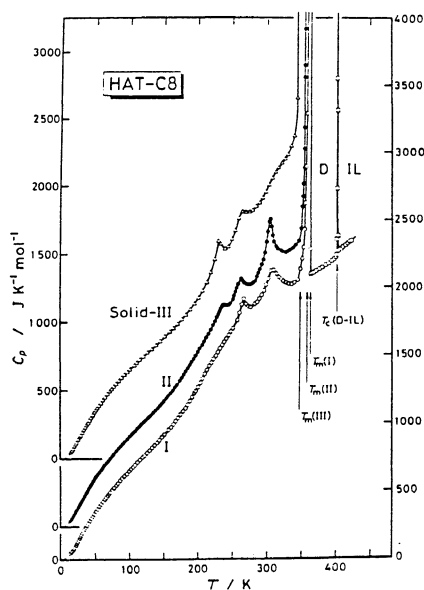


Fig. 2 Molar heat capacities of the solids I, II and III, the columnar mesophase (D phase), and the isotropic liquid (IL phase) of the discotic mesogen, HAT-C8.

熱容量測定の結果を簡単に紹介すると次のようになります。エタノールから再結晶した白色粉末結晶を低温から熱容量測定すると図2の三角印のようになります。便宜上この結晶相をSolid IIIと呼ぶことにします。Solid IIIは348 Kで融解を始めますが途中から安定な結晶相への再結晶化が起ります。一度融解凝固させた試料を349 Kで長時間アニールした結晶は図2の黒丸のようになり、359.7 Kで融解しD相に移行します。この結晶相をSolid IIと呼ぶことにします。他方、試料を361 Kで3週間アニールすると融点がSolid IIよりさらに高くなり、362.6 Kで融解しD相に移りました。これをSolid Iと呼びます。いずれも結晶相で幾つかの小さな熱異常を示し、D相は402.16 KでIL

相に転移しました。

一般に融点の高い結晶相程ギブズ自由エネルギーが小さく安定なので、融点近傍での三つの結晶相の安定度は Solid I > Solid II > Solid III のようになり、Solid I が最安定、Solid III が最も不安定ということになります。ところが興味深いことに、ギブズ自由エネルギーをそれぞれ実験に基づき決定すると、低温では III > I > II の順の安定性が得られ、Solid III が最安定であることがわかりました。しかし熱測定では昇温の際に Solid III → Solid I の相転移はその痕跡すら現われませんでした。計算上は Solid III と I のギブズ自由エネルギーは約 290 K で交叉しているのです。290 K をはさんでさまざまな熱処理を行なってみましたが、極くわずかな熱異常以外にはとうとう何も検出されませんでした。この幻の相転移の計算上の転移エントロピーは $52.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と非常に大きなものです。これだけのエントロピー変化を説明するには分子のコンフォメーションが大幅に変化しな

いとためなので、結晶中で相転移が起り難かったのは、コンフォメーション変化の活性化エネルギーが極めて大きいためだと思われます。

次に HAT-C8 の熱的挙動を、側鎖の長さが等しいベンゼンコアの化合物 (BH8) と比較してみます。そのためにモルエントロピー S° を絶対温度 T で割った物理量を用いることにします (図 3 参照)。IL 相でのモルエントロピーは、HAT-C8 の方がコアが大きい分だけ大きくなっていますが、それ以外に幾つかの大きな違いが目につきます。まず BH8 では結晶間相転移で分子運動が相当乱れ、大きな転移エントロピー ($164.01 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) をかせいでいますが、HAT-C8 の場合には仮に幻の相転移が出現したとしても $52.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とかなり小さいことがわかります。他方、融解のエントロピーは BH8 で $129.81 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるのに対して、HAT-C8 では Solid I の場合で $66.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と半分位に小さくなっています。同様に D → IL 転移のエントロピーは BH8 の 53.77 に対し HAT-C8 ではたったの 9.02 $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ でした。いずれの相転移もエントロピー変化は HAT-C8 の方がはるかに小さかったわけです。ところが図 3 をみてすぐわかるように、HAT-C8 の場合には結晶のモルエントロピーが BH8 のそれよりも低温からずっと大きいので、相転移という形態を経ずに分子のコンフォメーション変化や側鎖の部分融解がどんどん進行していることになります。コアのちょっとした違いだけで熱的挙動がこれ程異なるのは大変興味深いことです。

参考論文

M. Sorai, H. Yoshioka and H. Suga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **84**, 39 (1982).

G. R. Van Hecke, K. Kaji and M. Sorai, submitted to *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*

G. R. Van Hecke, 鍛石和利, 徂徠道夫, 第11回液晶討論会 (金沢), 1 S 12 (1985).

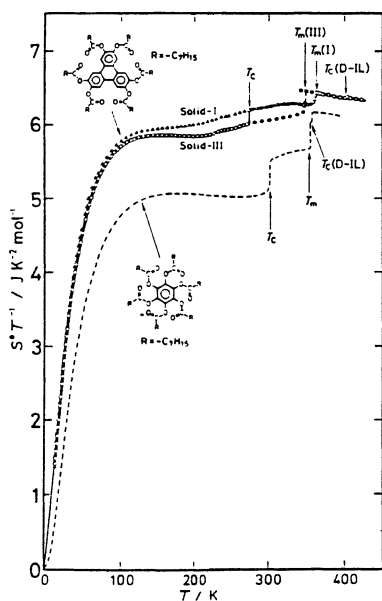


Fig. 3 Temperature dependence of the standard molar entropies of HAT-C8 and BH8. For convenience, the entropy is divided by temperature.