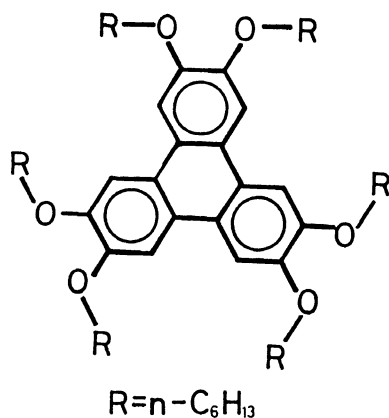


ディスコティック液晶：C6-HET

分子中心に芳香族などの盤状コアを持ち、そこからアルキル直鎖が放射状に数本伸びた円盤状分子のうち、ある種のもが特異な液晶状態を示すことが1977年以降にインドとフランスで相次いで発見されました。この円盤状分子の液晶相は温度変化により出現するサーモトロピック液晶の一種ですが、液晶相でカラムを形成する点で従来の液晶とは全く種類を異にするものです。コアがベンゼンであるディスコティック液晶の熱的性質については、既に本レポート(No.1, 研究紹介15)でも紹介しました。また、コアがトリフェニレンでエステル結合を介してアルキル直鎖が結合したものについても、本レポート(No.6, 研究紹介12)で紹介しました。今回熱容量測定を行った物質は、図1に示した

C6-HET

Fig. 1 2,3,6,7,10,11-Hexa-*n*-hexyloxytriphenylene.

分子構造を持ち、コアがトリフェニレンで、エーテル結合を有するものです。これを簡単のためにC6-HETと呼ぶことにします。試料の合成はボルドー大学のDestrade博士らにより行われ、共同研究を進めています。

熱容量測定は17–397Kの温度領域で、断熱型熱量計を用いて行いました。測定結果を示したのが図2です。図では少しわかりにくいですが、融点直下のピークを含め5個の結晶間相転移を経

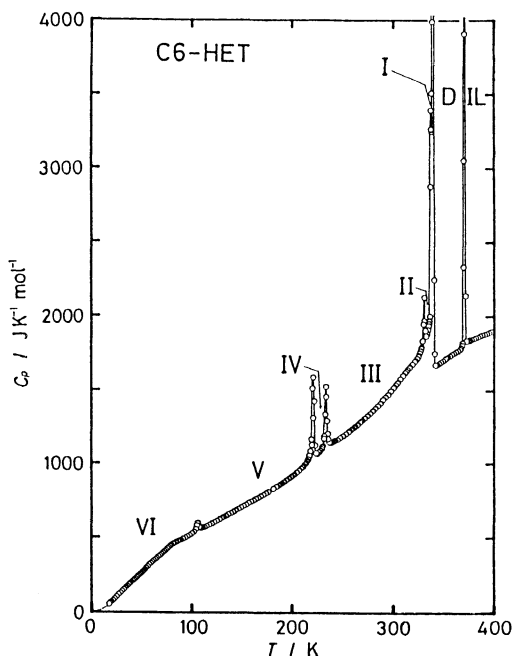


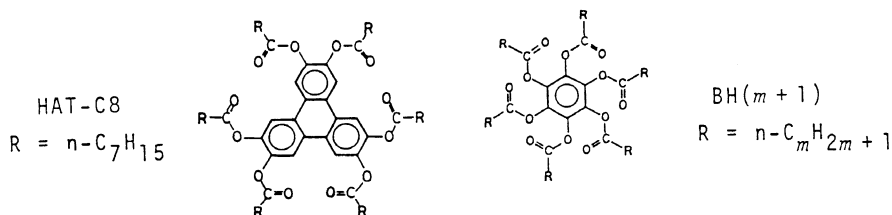
Fig. 2 Heat capacity of C6-HET.

I-VI : crystal phases
D : discotic mesophase
IL : isotropic liquid

た後、融解を起こし結晶相となり、さらに昇温すると等方性液体となることがわかりました。融点直下の熱容量のピークが結晶間相転移なのか、それとも不純物の混入による固溶体の融解なのかを調べるために、綿密なクロマトグラフィーを行い、結論として問題となるような不純物は含まれていないことが判明しました。ディスコティック液晶化合物は、従来の棒状液晶化合物とは対照的に、大きな相転移エントロピーを伴う結晶間相転移で側鎖の部分融解を起こすことが大きな特徴でした。今回の場合は、結晶間相転移で獲得するエントロピーはそれほど大きなものとはなりませんでした、多くの結晶間相転移が存在する点でディスコティック液晶化合物の特徴を示しています。また、液晶相の熱容量が、それに隣接する最高温結晶相や等方性液体相の熱容量よりも小さいというディスコティッ

Table. 1 Transition entropies of discotic compounds.

化合物	固相転移数	solid-solid trans. ΔS $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	melting. ΔS $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	meso-IL trans. ΔS $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	total $\Sigma (\Delta S)$ $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
BH 6	3	195.46 (68.27%)	90.86 (31.73%)		286.32
BH 7	3	58.90 (28.06%)	91.08 (43.39%)	59.93 (28.55%)	209.91
BH 8	1	164.01 (47.18%)	129.81 (37.35%)	53.77 (15.47%)	347.59
HAT-C 8	4	>85 (53%)	66.76 (42%)	9.02 (5%)	160.78
C 6-HET	5	44.87 (25.80%)	114.91 (66.07%)	14.13 (8.13%)	173.91



ク液晶特有の性質も本液晶で明確に現われています。

C 6-HETの各相転移エントロピーを算出し、今までに測定した4種の円盤状分子, BH 6, BH 7, BH 8及びHAT-C 8のそれらと比較したのが表1です。表中の百分率は、相転移エントロピーの総和に対する各相転移エントロピーの割合です。この表よりわかることは、まず第一に、相転移エントロピーの総和については、トリフェニレン誘導体の方がベンゼン誘導体 (BH系列) より、はるかに小さくなっていることです。実験を通して、いずれの化合物も熱力学第三法則 (絶対零度でエントロピーが零となる) を満たし、かつ、等方性液体相では分子が多量体等を作らずに自由な状態にあるとみなすことができます。従って、低温の始状態、高温の終状態が、いずれの化合物でもそれぞれ同様だと考えられますから、相転移エントロピーの総和の比較より次のような結論が得られます。すなわち、ベンゼン誘導体では側鎖の部分融解が主に協同現象である相転移によって進行し融解に到達するのに対して、トリフェニレン誘導体では側鎖の部分融解が主に非協同的に広い温度領域にわたって徐々に起こり、融解に至ると考えることができます。

第二に、液晶-等方性液体の相転移エントロピー

を比較してみると、BH系列では55-60JK⁻¹mol⁻¹程度の大きさを示し、全相転移エントロピーに占める割合も大きいものに対して、HAT, HETといったトリフェニレン核円盤状分子では10-15JK⁻¹mol⁻¹前後で、全相転移エントロピーに占める割合も極めて小さいものになっていることがわかります。このことより、ベンゼン核分子のディスコティック液晶相よりも、トリフェニレン核分子のディスコティック液晶相の方が、側鎖の配置、分子配向、重心位置等の乱れが大きいと考えることができます。

以上二つの特徴は、両方とも分子のコアの違い (ベンゼン核かトリフェニレン核か) によって起ったものでした。同じ円盤状分子でも、核の違いで熱的挙動にこのような系統的な差異が現われることは大変興味深いことです。

最後になりましたが、クロマト分析に関しては、産業科学研究所三角研の坂田祥光、立光斉両博士、花房研の山高博博士、理学部小田雅司教授及び酒井秀一さんをはじめ、3研究室の多くの皆様に大変お世話になりました。この場を借りて深くお礼申し上げます。

参考文献

朝比奈秀一, 徂徠道夫, C. Destrade, N. H. Tinh
第13回 液晶討論会(福岡), 3T04 (1987).