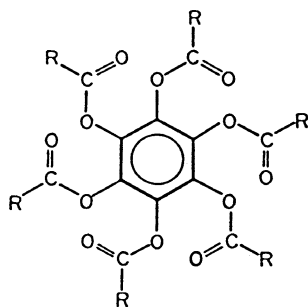


ディスコティック液晶系列 BH($n+1$)の熱的性質と側鎖の分子運動

BHディスコティック化合物は、図1のように中心にベンゼン核を持ち、そこにアルキル直鎖が6本エステル結合をしている分子構造を持っています。すなわちこれは、分子中心に固い盤状コアがあり、そのまわりをフレキシブルな側鎖がとりまいている二次元的な構造で、側鎖炭素数を適当なものにすると、結晶相と等方性液体相の間に中間相を持つ化合物が得られます。この中間相は図2に示すような構造を持ち、分子がコインを積み重ねたようなカラムを作ることによりカラム状中間相と呼ばれています。この



$$R = n-C_nH_{2n+1} \quad n = 4-7$$

Fig. 1 Molecular formula of benzene-hexa- n -alkanoate BH ($n+1$).

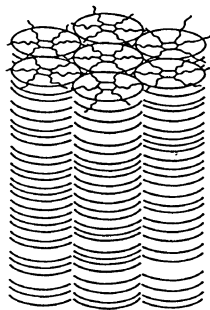


Fig. 2 Schematic representation of the structure of the BH columnar mesophase. The discs are irregularly spaced to form liquid-like columns.

BH化合物の液晶相は、1977年に、インドのChandrasekharのグループによって世界で初めて確認されたものです。

当研究グループでは、このBHディスコティック化合物の熱容量測定を行い、熱力学的諸量を算出することにより、最低温結晶相から等方性液体相へ至る熱的ふるまいの特性を調べています。中でも、側鎖炭素数の違うBH化合物を測定し、分子構造の規則的变化に伴う熱的挙動の系統性を探ることが、本研究の大きなテーマとなっています。今回は側鎖炭素数が5から8までのBHディスコティック液晶系列の熱的挙動の特性を紹介します。なお簡単のため、側鎖炭素数で化合物に略称をつけ、BH($n+1$) ($n+1=5, 6, 7, 8$) とします。

まず各化合物のモルエントロピーを比較してみました。図3は、各化合物のモルエントロピーを温度で割った値を、温度に対してプロットしたものです。いずれの化合物にも言えることとして、曲線の垂直な立ち上がりで特徴づけられる相転移がたいへん多いことが挙げられます。事

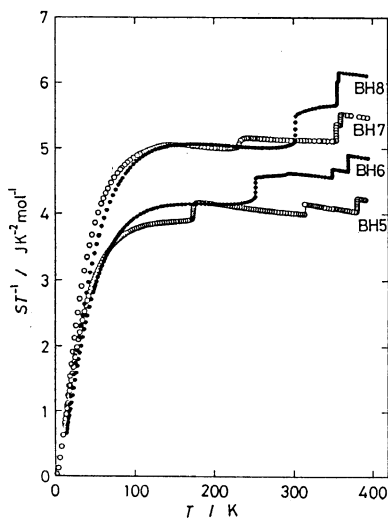


Fig. 3 The molar entropies divided by temperature.

実、融解や液晶-等方性液体間相転移の他にBH 5, 6, 7には3個の, BH 8には1個の結晶間相転移が存在します。このように結晶相が多形を示すことはディスコティック化合物の大きな特徴であり、ベンゼン核化合物だけでなく、トリフェニレン核化合物でも見られる現象です(本レポートNo.8, 研究紹介18)。これは、分子のアルキル側鎖の部分融解が相転移という協同的な現象を経て、結晶状態においてもかなり進行していることの現れであると言えるでしょう。さらにこのグラフを見ると、低温側100 K以下の初期励起の状態において、BH 5と6, BH 7と8がほぼ同等のモルエントロピーを示していることがわかります。しかも50 K以下となりますと、側鎖炭素数が奇数のBH 5, 7は、それより側鎖炭素数が1個多い側鎖炭素数が偶数のBH 6, 8より大きなモルエントロピーを示しています。すなわち低温側の初期励起の状態において、側鎖炭素数が偶数の化合物より、側鎖炭素数が奇数の化合物の方が、分子側鎖の部分融解がより進行しているということが、このモルエントロピーの比較によって判明したわけです。

次に、各化合物の相転移エントロピーを比較してみましょう。図4(A)はBH化合物の全相転移エントロピーを、図4(B)は、転移エントロピーをそれぞれの化合物の透明点(等方性液体相になる相転移)の温度の α 倍の温度におけるモルエントロピーで割った割合を百分率で示したもののグラフです($\alpha=1.09$)。いずれのグラフでも側鎖炭素数が偶数の化合物の方が、側鎖炭素数が奇数の化合物より大きな値をとっていることがわかります。さらに百分率の方のグラフは、それぞれの化合物が相転移に至るまでに得たモルエントロピーのうち、どの程度が相転移によって得られているかということを示しています。これより、側鎖炭素数が偶数の化合物の方が、側鎖炭素数が奇数の化合物より、協同現象である相転移によって状態変化していく割合が大きいという結論が得られます。この相転移エントロピーに関する、一種の偶奇現象は、 n -アルカンの相転移エントロピーについても報告があります。しかし、 n -アルカンとディスコティック化合物では、結晶構造や状態変化の進行の機構などに大きな違いがある考えられ

ますので、今のところこの偶奇性の原因については明確な説明がつけられません。ともあれ、液晶相のみが研究の中心となりがちなディスコティック化合物ですが、結晶から等方性液体へ至る過程の熱的性質に、このような系統性が現れることは、たいへん興味が尽きないことであり、私たちはさらにBH 9, 10, といった、より側鎖炭素数の多い化合物のデータをつけ加えるべく、目下研究中です。

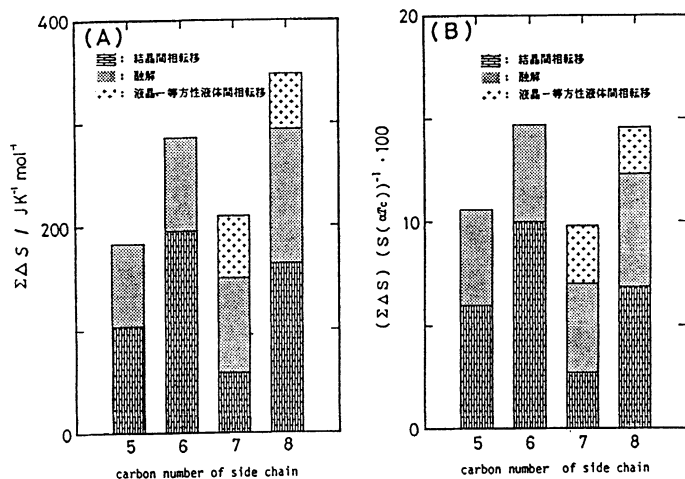


Fig. 4 (A): The sum of the transition entropies for the homologous series of BH ($n+1$).
(B): Fractions of the transition entropies in the molar entropies at αT_c . Where T_c is the clearing point and α is assumed to be 1.09.

参考文献

朝比奈秀一, 徂徠道夫,
第24回熱測定討論会(東京),
1216A(1988).