

円盤状液晶性化合物系列BH($m+1$) ($m+1=5\sim10$)の相転移

BH ディスコティック化合物は図1(a)のように、分子中心にベンゼンコアを持ち、そこからアルキル側鎖が放射状に6本、エステル基を介して延びている構造を持つ化合物です。1977年にインドの Chandrasekhar の研究グループが合成に成功し、分子がコインを積み上げたようなカラムをつくり、カラム内では分子の重心位置は無秩序となっているカラムナール液晶相を示すという興味深い物性が報告されました。当研究グループでは、側鎖の炭素数を一つずつ変化したBH化合物の同族体に対して、液晶相だけでなく結晶相から等方性液体相にわたる幅広い温度範囲で熱容量測定を行い、BH ディスコティック化合物の熱的性質について研究したので、その結果を紹介します。なお簡単のため、側鎖炭素数で化合物に略称をつけ、BH($m+1$) ($m+1=5, 6, 7, 8, 9, 10$)とします。

測定結果より気が付くこととして、まず、いずれの化合物も結晶間相転移を示すことが挙げられます。結晶間相転移数は、BH 5, 6, 7で3個、BH 8で1個、BH 9で2個、BH10で1個とアルキル側鎖が長くなるにつれて少なくなっていることがわかりました。液晶相を昇温方向で示したのは、BH 7, 8の2化合物だけで、その温度範囲も5.5K, 2.0Kとトリフェニルコアを中心を持つ円盤状化合物と比較して、大変狭いものとなっていることがわかりました。(本レポートNo.6の研究紹介12及びNo.8の研究

紹介18参照)。

BH化合物のモルエントロピーの温度変化を示したのが図2です。見やすくするために、横軸に温度、縦軸にモルエントロピーを温度で割った値を示してあります。これより、等方性液体の状態では、化合物の側鎖炭素数が増えるのに従い、等間隔でモルエントロピーが増加していることがわかります。一方、100K付近のいずれの化合物も最低温結晶状態を取っている温度領域では、BH 5と6, BH 7と8, BH 9と10という1本の側鎖に含まれる炭素数が奇数の化合物と、それより一つ炭素数の多い側鎖炭素数が偶数の化合物のモルエントロピーが、ほぼ同程度の値を示していることがわかります。これより、低温側から温度が上昇して、相転移が起こる温度領域になると側鎖炭素数が奇数の化合物よりも偶数の化合物の方がより多くのエントロピーを得ることがわかります。

さらに、それぞれの化合物の相転移エントロピーを比較すると、図3のようになりました。これを見ると、1本の側鎖に含まれる炭素数が奇数の化合物よりも偶数の化合物の方が、より大きな相転移エントロピーを示す一種の偶奇効果が現れていることがわかります。さらにこの図を見ると、この偶奇性の原因は、それぞれの化合物の結晶間相転移エントロピーに偶奇性が現れているためであることがわかります。結晶間相転移は、BH化合物のアルキル側鎖の運動

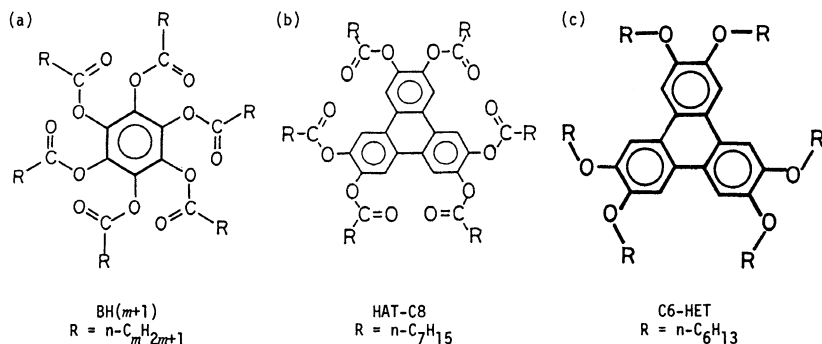


Fig. 1 The molecular structures of disc-like mesogenic compounds.

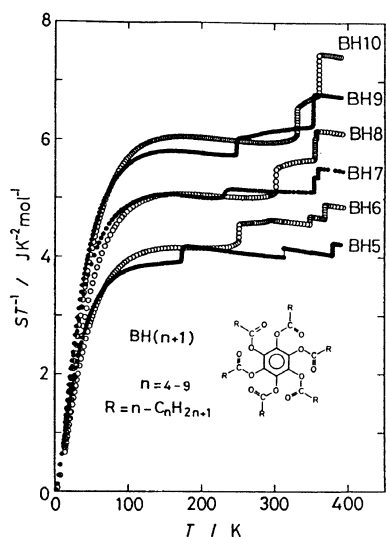


Fig. 2 Molar entropies of the BH series of disc-like compounds. To make temperature dependence of the entropies easily understandable, the coordinate is taken as the molar entropies divided by temperature.

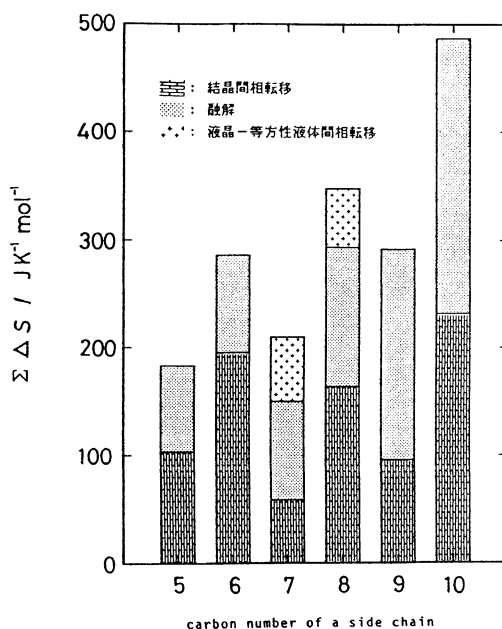


Fig. 3 Transition entropies of BH disc-like compounds.

Table 1 Transition entropies of disc-like mesogens with benzene or triphenylene core.

化合物	結晶間 相転移数	結晶間相転移 ΔS	融 解 ΔS	液晶-液体 ΔS	全相転移 $\Sigma \Delta S$
		$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
BH 7	3	58.9 (28.1%)	91.1 (43.4%)	59.9 (28.5%)	209.9 (100.0%)
BH 8	1	164.0 (47.2%)	129.8 (37.3%)	53.8 (15.5%)	347.6 (100.0%)
HAT-C 8	4	85 (52.8%)	66.8 (41.6%)	9.0 (5.6%)	161 (100.0%)
C 6 -HET	5	44.9 (25.9%)	114.9 (66.1%)	14.1 (8.0%)	173.9 (100.0%)

状態が徐々に励起する、アルキル側鎖のコンフォメーションに関する部分融解が相転移によって進行したものであることがわかっています。これより、側鎖炭素数が奇数の化合物よりも偶数の化合物の方で、アルキル側鎖の部分融解が、より相転移に依存して進行することが判りました。このように、対称性の高い円盤状化合物でも、側鎖炭素数の違いによって偶奇効果が現れることは、きわめて興味深い現象です。

最後に昇温方向で液晶相を示す BH 7, 8 と、トリフェニレンコアを持つ円盤状液晶性化合物 HAT-C 8, C 6 -HET (図 1 (b), (c) 参照) の相転移エントロピーを比較してみます。表 1 にまとめた値を見ると、液晶相-等方性液体相間相転移エントロピーがトリフェニレン化合物よりも BH 化合物の方が大変大きくなっていることが判ります。中心コアの芳香族環の大きさはトリフェニレンコアの方が大きいのですが、相転移エントロピーの測定からベンゼン化合物の方がより秩序度の高い液晶相を示すことがわかりました。

参考文献

朝比奈秀一, 徂徠道夫, 第26回熱測定討論会(福岡), S001A (1990).