

棒状液晶性化合物：分子構造と液晶性

化合物の分子構造と液晶性の関係は、液晶の物性研究の重要なテーマの1つです。この研究手段として、化合物の構造を系統的に変化させた同族体系列の物性変化を調べる方法が挙げられます。ここ数年にわたり、当研究グループでは図1に示すような棒状液晶性化合物系列の熱容量測定を行ってきました。この系列は6種類の化合物からなり、さらに3つの化合物群に分けられます。分子中心の6員環の組合わせをベンゼン環とシクロヘキサン環の間で変化させた群(3-BBCN, 3-CBCN, 3-BCCN, 3-CCCN), 各々が異性体である群(3-CBCN, 3-BCCN, CB3CN), 分子末端の極性基をシアノ基とメトキシ基で変化させた群(3-CCCN, 3-CCOI)の3つです。これらの化合物の熱容量測定結果を比較することにより、以下のことがわかりました。

まず、3-BBCN, 3-CBCN, 3-CCCNの結果を比較します。図2は、3つの化合物のモルエントロピーをまとめたものです。図は、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取ってあります。これを見ると、中心コアがベンゼンコアからシクロヘキサンコアに変化するにつれて液晶相の温度範囲が大きくなっており、安定に液晶相が現れる化合物となっていることがわかります。また、等方性液体相のモルエントロピーがほぼ等間隔で増加していることがわかりますが、これは3化合物の中心コアが1つずつ変化していることによる分子内自由度の変化がそのまま現れているためと考えられます。

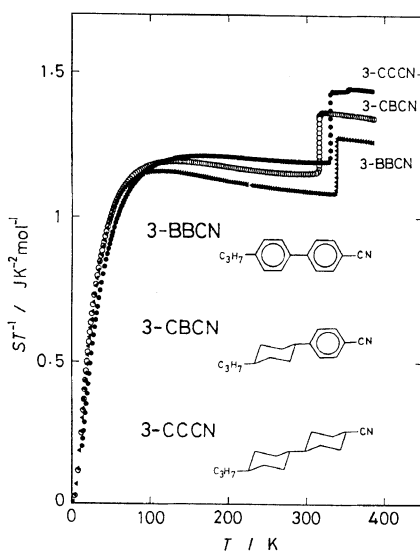


Fig.2 Molar entropies of 3-BBCN, 3-CBCN and 3-CCCN. To make temperature dependence of the entropies easily understandable, the coordinate is taken as the molar entropies divided by temperature.

一方、100K以下の低温でのモルエントロピーを見てみると、分子内自由度の大きさの順になっていないことがわかります。中心コアが2つともシクロヘキサンコアである3-CCCNのモルエントロピーが特に他の2つの化合物のものより

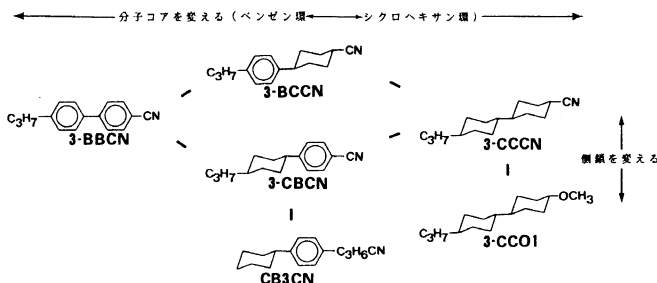


Fig.1 The molecular structures of the present homologous series.

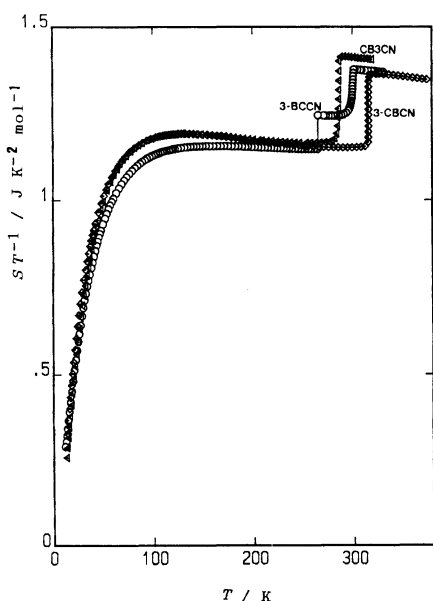


Fig. 3 Molar entropies of 3-CBCN, 3-BCCN and CB3CN. These compounds are isomers.

小さくなっています。これより、3-CCCNの結晶は、他の2化合物の結晶よりも分子がよく詰まった構造となっており、分子運動が結晶相で励起しにくい状態となっていることが想像されます。このことは、3-CCCNの全相転移エントロピーが3-BCCN, 3-CBCNと比べて大きくなっていることから裏付けられます。(3-BCCN, 3-CBCN, 3-CCCNで各67.0, 67.8, 86.7 JK⁻¹mol⁻¹)。

図3は、中心コアがベンゼンコアとシクロヘキサンコアでできている3-CBCNと、その異性体である3-BCCN, CB3CNのモルエントロピーをまとめたものです。これを見ると、3-CBCNとCB3CNで結晶相のモルエントロピーは極めてよく一致していることがわかります。しかし、等方性液体相の値は一致せず、380 Kの温度で約13.2 JK⁻¹mol⁻¹のずれがあることがわかります。これは3-CBCNのシアノ基がベンゼンコアに結合しているため再配向運動ができないのに対し、CB3CNではシアノ基がプロピル基に対して、ゴーシュ2つ、トランス1つの計3つの安定な立体配置を取ることができ、CB3CNには $R\ln 3 = 9.13$ JK⁻¹mol⁻¹のモルエントロピーへの寄与があるためと考えられます。3-BCCNで

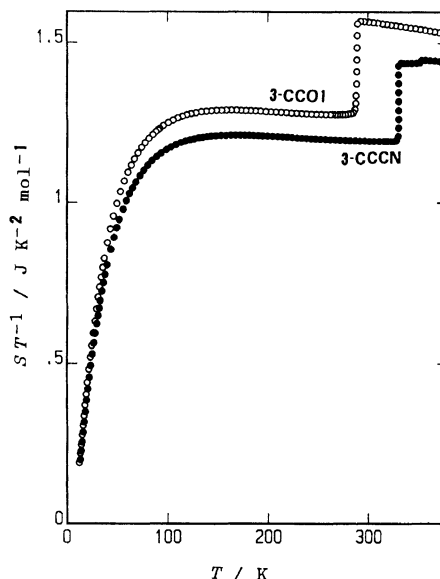


Fig. 4 Molar entropies of 3-CCCN and 3-CCO1.

は過熱現象を起こす結晶間相転移が見つかりました。結晶相のモルエントロピーは、3-CBCN, CB3CNに比べて小さくなっており、結晶系の違う、より分子運動の励起しにくい相であることが示唆されます。

図4は、極性基の違う3-CCCNと3-CCO1を比較したものです。全相転移エントロピーは各々86.7 JK⁻¹mol⁻¹, 86.3 JK⁻¹mol⁻¹と良い一致を示しています。両化合物の分子構造の違いは極性基のみなので、これより相転移前後で3-CCO1のメトキシ基の再配向運動は十分に励起されており、相転移エントロピーには直接寄与していないと考えられます。このことは、両化合物のモルエントロピーが結晶相から等方性液体相に至る広い温度範囲でずれを示していることから支持されると考えられます。

参考文献

朝比奈秀一, 徂徠道夫, 第15回液晶討論会(大阪), 2C15 (1989).

前川友憲, 朝比奈秀一, 徂徠道夫, 第18回液晶討論会(新潟), 3B522 (1992).