

キュービック中間相をもつ液晶性化合物の熱容量

液晶を大別すると、温度変化により液晶性を示すサーモトロピック液晶と、溶液の濃度変化により液晶性を示すライオトロピック液晶とに分けられます。そしてサーモトロピック液晶はネマティック、スメクティック、コレステリック等の多形をもち、これらは光学的に異方性を示し、偏光顕微鏡でこれらの相をのぞくと様々な光学模様が観察されます。

今回紹介するヒドラジン誘導体の化合物 1, 2-bis-(4-alkoxybenzoyl)hydrazine (BABH(*n*), 図1) は、液晶相 (Smectic-C) の他に光学的に等方的な立方晶中間相 (以下 Cubic 相) が発現することが Demus らによって報告されています。キュービック中間相はこれまでの液晶と違って、光学的に等方性であり偏光顕微鏡下では暗視野になります。Demus らは側鎖の炭素数が 8 である 1, 2-bis-octyloxybenzoyl) hydrazine [BABH(8), 分子量 496.69] について DSC や X 線構造解析を行い、この化合物の相系列が低温側から固相 II → 固相 I → キュービック中間相 → Smectic-C → 等方性液体の順になることを見いだしています。この中間相は長い分子が C=O 基と N-H 基の水素結合によってミセル状の集合体を形成してこのミセル単位で立方晶構造を構成していると推測されています。またこの中間相は、同じく光学的等方性な中間相である Smectic-D 相と混和しないことが二成分系の相図の結果により知られています。



Fig.1 Chemical structure of BABH(*n*).

実験に用いた化合物は *p*-オクチルオキシ安息香酸から出発して酸塩化物を経てヒドラジン一水和物を作用させて合成しました。熱容量測定に先立ち示差熱分析を行ったところ、Demus

らの文献値に近い値が得られました。また、ガラス管内に試料を封入して目視を行ったところ、冷却方向で透明 → 白濁 → 透明 → 結晶と観察され、この結晶化直前の透明な相はキュービック中間相であることを示しています。この様な予備観察のあと断熱型熱量計を用いて 13–445 K の温度範囲で熱容量測定を行いました。用いた試料の量は 5.4714 g (0.01015 mol) でした。

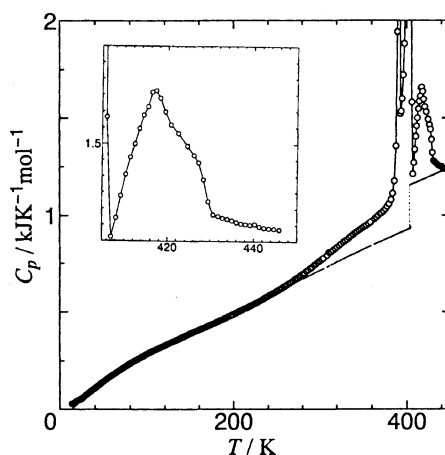


Fig.2 Molar heat capacity of BABH(8)

BABH(8)の熱容量を図2に示します。低温側に長い裾を引く固相間相転移が 392.3 K に、融解が 404.4 K に、そして 406 K から 430 K の範囲でブロードな熱異常が観測されました。このブロードな熱異常は高温側に肩をもつので、二つの転移が重なっているものと考えられます。これを分けると 417 K と 425 K に転移点を持つと思われます。

各相転移の熱力学量を決定するために、融点の低温側では有効振動数分布法を用いて格子熱容量を見積もり、融点の高温側は結晶の格子熱容量の補外曲線を単純にかさ上げして、これをベースラインとして計算を行いました。得られた値を表1に示します。

この結果は Demus らの DSC 測定で得られ

Table 1 Thermodynamic quantities associated with the phase transitions.

Transition	T_{tr} / K	$\Delta_{\text{tr}}H / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_{\text{tr}}S / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
cr II $\rightarrow$ cr I	392.3 (405.35)	31.4 (25.0)	85.7
cr I $\rightarrow$ Cubic	404.4 (409.85)	36.3 (27.0)	88.2
Cubic $\rightarrow$ S _C	417 (434.15)	4.8 (1.6)	11.6
S _C $\rightarrow$ Iso.	425 (438.15)	2.8 (8.6)	6.5

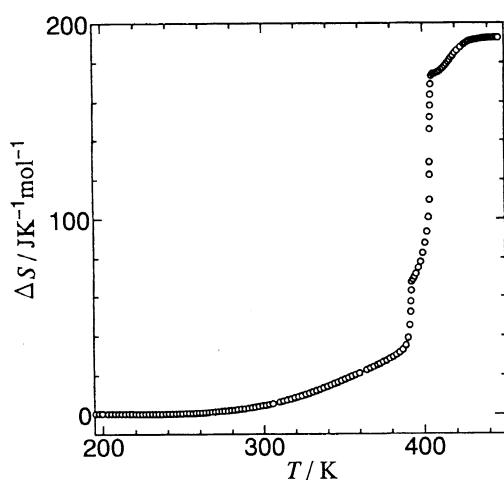


Fig.3 Excess entropy of BABH(8)

た結果(表1のかっこ内の値)とあまり良い一致をしていません。図3に示した過剰エントロピー(ΔS)から、BABH(8)は融解まで即ちキュービック中間相に到達するまでに ΔS 全

体の約90%を獲得していることになり、これはキュービック相が中間相に対応することを示唆するものといえます。

一般に n -アルカンが融解までに獲得するエントロピーは既に知られており、主としてゴーシュ・トランス間の配向無秩序化で説明されています。この事実を考慮するとBABH(8)の場合、アルキル鎖の融解が寄与する ΔS は $152 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と見積もられ、残り約 $25 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ は連結基の分子運動や、分子全体の並進・回転が寄与していると考えられます。

(森本敦之)

参考文献

D. Demus, A. Gloza, H. Hartung, A. Hauser, I. Rapthel, *Crystal Res. and Tech.* **16**, 1445 (1981).

森本敦之, 木村圭介, 徂徠道夫, 第30回記念熱測定討論会(豊中) 3 A14 (1994).