

長い*p*-ポリフェニルのねじれ相転移 —*p*-キンキフェニル

系を構成している粒子が分子であることの現われを系の巨視的性質に求めると、まず分子に形があることに起因した液晶相や柔粘性液晶相をあげることができます。これらについては多くの研究が現われてきています。しかし忘れてはならないのは、形がある以上、分子には内部に運動の自由度がある、つまり変形が可能であるということです。このことに関係した巨視的現象の例は、研究紹介 22 の等方性液晶相の相系列が分子内のアルコキシ鎖のエントロピーの大小によって逆転することに見ることができます。また、分子内運動の凍結によるガラス転移の例も研究紹介 5 にあげられています。

もちろん、分子内運動自由度に起因する相転移も知られています。このような相転移は、関係する自由度が特定されている上に、分子設計によって相転移に関係したパラメータを変化させることができるため、構造相転移の研究にとって、大変興味深い舞台を提供しているということができます。実際、昨年紹介したように、構造相転移の二類型である秩序—無秩序型と変位型では不純物効果の様子がとても異なることや、ソフトモードの局在と関係した変位型相転移の消滅という興味深い現象も発見されました。

これまでに分子内運動自由度と関係した相転移の研究で私たちが取り上げてきたのは*p*-ポリフェニル類で、ベンゼン環は 4 個まででしたが、分子がどんどん大きくなったらどうなるのでしょうか。互い違いにねじれるという分子内相関は、どの程度の大きさになると破れるのでしょうか。そのような相関の破れは相転移にどんな影響を及ぼすでしょうか。また、どんどん長くすれば、ついには高分子に到達するでしょう。そこでは相転移はどうなるのでしょうか。そこで、今回はベンゼン環の数が 5 個の*p*-キンキフェニルを取り上げました。

p-キンキフェニルの室温での単位格子は、短いポリフェニル類のものを分子が長くなった分だけのばしたものです。したがって、たぶん分子は平面構造をとっています。相転移温度は

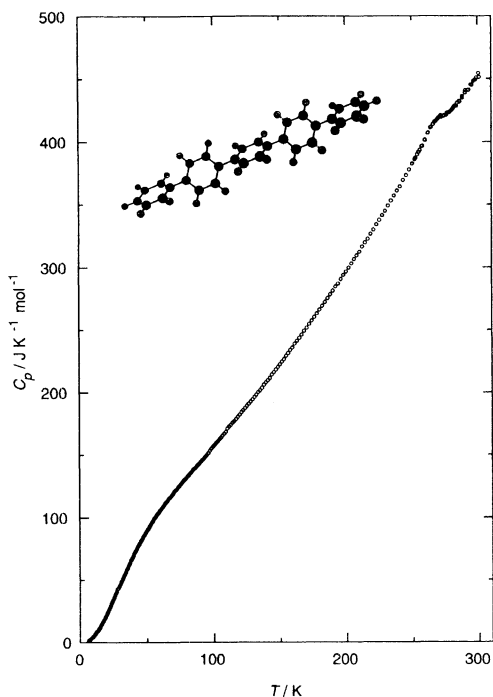


Fig.1 Heat capacity of *p*-quinquaphenyl. A broad hump due to a twist transition is recognized around 264 K. An apparent excess entropy due to the hump is comparable to those in *p*-terphenyl and *p*-quaterphenyl, implying the order-disorder nature of the twist transition.

ベンゼン環の数が増えるにつれて単調に増加し、ベンゼン環が 4 個の*p*-クォーターフェニルで 233 K なので、もしねじれ転移が存在するとすれば 233 K 以上室温以下ということになります。Fig.1 が熱容量の測定結果です。264 K 付近にブロードなこぶがあることがわかります。この温度は先ほどの予想の範囲内ですから、ねじれ転移と考えるのが妥当だと思われます。このことは、こぶの大きさから見積もられる見かけの過剰エントロピーが*p*-クォーターフェニルなどと同程度であることから支持されます。これまでの*p*-ポリフェニル類の研究結果からこのねじれ転移は秩序—無秩序型に分類できると考えられます。したがって、*p*-キンキフェ

ニルでも低温相では分子内のベンゼン環が互い違いにねじれていると考えられます。つまり (+)-(−)-(+)−(−)-(+) か (−)-(+)−(−)-(+)−(−) です。そして、室温相ではこれらの両配座が等確率で存在して、平均して平面構造をとっていることになります。

さて問題はこぶの形です。通常の秩序-無秩序転移ではもっと鋭い熱異常が現われるからです。同じような形のこぶは *p*-クォーターフェニルやそのフッ素置換体で観測されています。したがって、分子が大きくなった結果と考えられます。そこで、ビフェニルから *p*-キンキフェニルについて、ねじれ運動のモードを考えてみることにしましょう。相転移の議論で良くやるように高対称状態、つまり室温相の平均平面配座を出発点にします。分子構造を理想化すると点群は D_{2h} です。それぞれのベンゼン環のねじれを基底にとって既約表現に分類すると Table 1 のようになります。特徴を拾ってみましょう。ベンゼン環の数の偶奇によって低温で実現する配座の点群が異なります。ビフェニルなど偶数の場合には D_2 、*p*-ターフェニルなど奇数の場合には C_{2h} です。次にねじれ運動の際にねじれる単結合の数に注意しましょう。*p*-ポリフェニル類のねじれを支配している分子内ポテンシャルは π 電子の共役とオルト位の水素原子間の反発で決まっているので、ねじれに関する結合の数で運動の容易さが予想できるからです。ねじれる箇所が少ないとその運動は容易であるということです。内部運動が一種類しか存在しないビフェニルはさておき、*p*-ターフェニルでは二種類の運動の容易さは同程度であることになります。互い違いにねじれて相転移を起こすとき、もう一方のねじれモードはたかだか同じ程度しか起こらないということになります。ところが、*p*-クォーターフェニルや *p*-キンキフェニルでは、相転移に関係したねじれモード ((+)-(−)-(+)−(−) や (+)-(−)-(+)−(−)-(+)) 以外にずっと容易なねじれモードが存在することがわかります。このようなモードの存在によって、相転移がぼけていると考えられるわけです。

分子がもっと大きくなったらどうなるでしょう。ベンゼン環の数の逆数について転移温度を

Table1 Classification of twisting of twisting modes in *p*-polyphenyls. The ease for the mode can be deduced from the number of C-C single bonds (*N*) where the dihedral angle between adjacent benzene rings need to change. The existence of softer mode(s) than that relevant for the twist transition (alternate twisting) passibly accounts for the broad shape of the thermal anomaly due to the twist transition in *p*-quaterphenyl and *p*-quinquaphenyl.

molecule	symmetr	mode	<i>N</i>
biphenyl	A_u	(+)-(−)	1
<i>p</i> -terphenyl	A_u	(+)-(0)-(−)	2
	B_{1g}	(+)-(−)-(+)	2
<i>p</i> -quaterphenyl	A_u	(+)-(+)-(−)-(−)	1
	B_{1g}	(+)-(−)-(+)-(−)	3
<i>p</i> -quinquaphenyl	B_{1g}	(+)-(−)-(−)-(+)	2
		(+)-(+)-(0)-(−)-(−)	2
		(+)-(−)-(0)-(+)-(−)	4
		(+)-(+)-(−)-(+)-(+)	2
		(+)-(−)-(+)-(−)-(+)	4

プロットして 0 まで外挿すると、無限に長い高分子結晶の相転移温度として約 355K が得られます。熱異常についてはかなり定性的な予想しかできません。相転移に関係したねじれモードは常に最も起こりにくいモードであり、より起こりやすいモードの数はどんどん増えていくことになります。実際の運動はそれぞれモードの重ね合わせなので、特定のモードの個性は次第に失われ、やがて個々のベンゼン環の運動で記述する方が適切になるでしょう。これは高分子の極限で実現するはずですが、したがって、ねじれ転移のぼけ具合は *p*-ポリフェニルが高分子に近づく様子を映し出すと考えられます。想像をたくましくすると次の様になるでしょう。ベンゼン環の数が増えるにつれてねじれ転移による熱異常はブロードになりますが、やがて高分子らしくなってくると、構成単位がベンゼン環になるので分子あたりの転移エントロピーが増加しはじめ、それとともに熱異常は鋭くなるでしょう。今後、このような推論が妥当かどうか調べてみたいと考えています。

(齋藤一弥)