

等方性液晶中のアルコキシ鎖は溶媒？

固体と液体の中間の温度領域にあり、温度変化によって現れる液晶をサーモトロピック液晶といいます。一方、せっけんの濃厚溶液のように少量の溶媒の共存によって液晶状態が生じるものもあります。これをライオトロピック液晶といい、溶媒の濃度に依存して様々な相が見られます。ライオトロピック液晶では、サーモトロピック液晶では珍しい立方対称の光学的等方性相がしばしば見られます。また、そうした等方性相の構造についてもよく研究されていて、溶質分子が立方対称の高次構造を形成し、その間隙を溶媒分子が埋めています。

ANBC (Fig.1) の液晶相はサーモトロピック液晶で、さらに光学的に等方性の中間相をもちます。この等方性 D 相は、単位格子に数 100 もの分子を含むので、分子自身の重心まわりの激しい分子運動によって異方性が失われた柔粘性液晶相とは異なり、高次構造が形成された液晶に近い状態です。すると、ANBC の等方性 D 相において、ビフェニル部分の分子コアが溶質、アルコキシ側鎖が溶媒の役割を果たしていると考えられることもできるのではないのでしょうか。事実、昨年紹介した ANBC(16) や次に紹介する ANBC(18) の液晶相では側鎖が激しく乱れていることが、熱容量測定の結果からわかっています。

この“アルコキシ側鎖＝溶媒”モデルについて、大胆な実験を行いました。ANBC に本当に溶媒を混ぜてしまうのです。D 相において側鎖が溶媒として振る舞っているとすれば、そこに側鎖に似た“真の溶媒”（アルカン）

を加えると、側鎖とアルカンは混ざり合いあたかも側鎖が長くなったような挙動を示すと考えられます。さらに仮定を進めて、D 相の発現がコアの周辺の“溶媒”の量に依存しているとすれば、D 相が発現しない鎖が短い ANBC でもアルカンを混合することによって D 相が発現するかもしれません。そこで、D 相を示す ANBC(16)、ANBC(18) および D 相を示さない ANBC(8) に *n*-テトラデカン(R14 と略) を混合した 2 成分系の相挙動を DSC と偏光顕微鏡を用いて調べました。

ANBC(16)–R14 系の DSC の結果を Fig.2 に示します。D 相を示す ANBC と *n*-アルカンでは R14 の増加にともない SmC–D 相転移

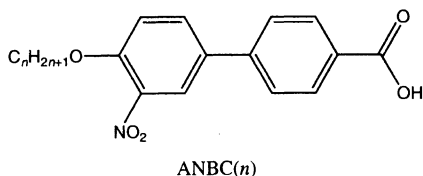


Fig.1 Molecular structure of ANBC.

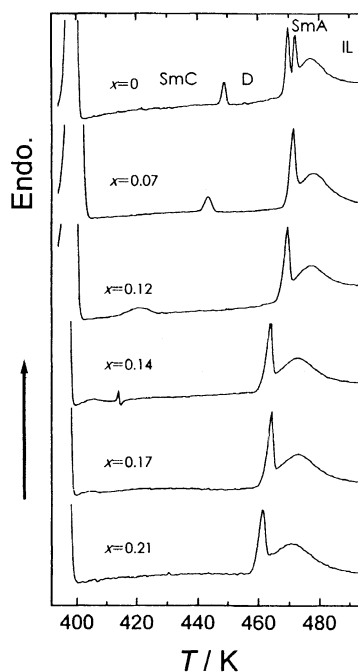


Fig2 DSC traces for ANBC(16) – *n*-tetradecane system. In addition to the peaks due to phase transitions, a hump is recognized in the isotropic liquid.

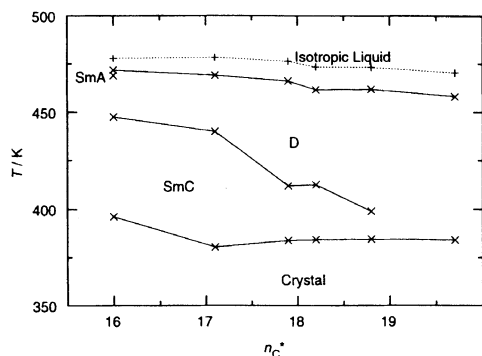


Fig.3 Phase diagram of ANBC(16) - *n*-tetradecane system. Resemblance to the n_c dependence in the neat ANBC (Fig.4) shows that the chains behave like solvent in, at least, D phase.

温度が低温側にシフトしました。これをまとめると相図として Fig.3 が得られます。ここで純粋な ANBC との比較のために 1 分子あたりのアルキル炭素数を n_c^* としています： $n_c^* = \text{ANBC 側鎖の炭素数 } n_c + (\text{混合した R14 の炭素数} / \text{ANBC 分子数})$ 。ANBC(16) - R14 系と ANBC(18) - R14 系では $n_c^* = 18$ 以上の挙動が非常によく似ています。また ANBC(16) - R14 系の冷却方向において、 $n_c^* = 18$ 付近で SmA - D 相転移が消失することなど、ANBC のアルコキシ鎖炭素数を変化させた際の挙動 (Fig.4) とよく似ていることがわかります。これらのことは、D 相中では側鎖が溶媒のような働きをしていることを示しています。

D 相を示さない ANBC(8) には R14 を加えても D 相は出現しませんでした。このことは、 $n_c = 9$ 程度までのアルコキシ鎖が実行的な分子コアとして振る舞っていることを示しています。ここで興味深いのは、ANBC(8) にアルカンを混合することにより ANBC(16) など長鎖の ANBC に特徴的な D - 等方性液体転移直上のブロードな “こぶ” (Fig.2 参照) が現れたこ

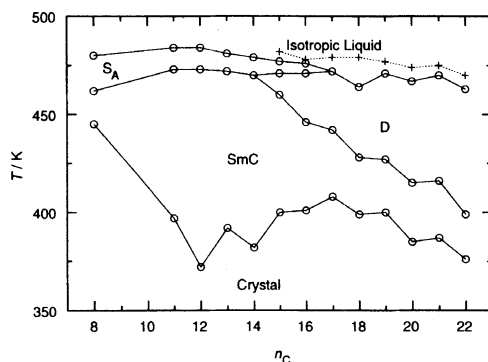


Fig.4 Phase sequence as a function of the length of the chain in neat ANBC (after S. Kutsumizu et al., *Liq. Cryst.*, **16**, 1109 (1994)).

とです。しかもアルカンの量が増すにつれてこのこぶが明瞭になってきます。この熱異常は二量体の解離によるものという説が有力です。事実、こぶを積分して得られる過剰エンタルピーは、カルボン酸二量体の解離エンタルピーと考えても無理のない大きさです。分子の大きさが変わってもそのエンタルピーはほぼ一定と考えられますから、原因としてはエントロピーの効果を考える必要があります。混合エントロピーが真っ先に思い浮かびますが、純粋な系では ANBC 分子の数は同じですからこれもうまくいきません。ところで、高分子の濃厚溶液では、もはや “分子の数” は意味を持たず、高分子からなる “真空” 中で溶媒分子が理想気体のように振る舞うことが知られています。激しく乱れた側鎖やアルカンが真空に相当すると考えると、アルカンとの混合によるこぶの成長が、エントロピー効果として定性的に説明できそうです。

(佐藤彩子, 齋藤一弥)

参考文献: K. Saito, A. Sato and M. Sorai, *Liq. Cryst.*, **25**, 525 (1998).