

鎖の長さで相関係が逆転 —等方性液晶の相関係とアルコキシ鎖—

光学的に等方性である液晶相は分子の凝集状態として大変興味深いものです(研究紹介 21 参照)。当センターでは数年前から、その熱力学的性質についての研究を行ってきました。今回は、側鎖の炭素数が 18 個の ANBC(18)(Fig.1) について熱容量を測定しました。

Fig.2 は測定結果の一部です。ANBC(18) でも、大きい結晶間相転移が存在するという結果が得られました。これらの固相転移はアルコキシ鎖の乱れに関係していて、D 相では溶媒に近い状態にあることがわかります。このことは、研究紹介 21 の“アルコキシ鎖=溶媒”モデルと矛盾しません。

ANBC(18) の SmC-D 転移エントロピーの大きさは $2.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、ANBC(16) の場合同様大変小さくなっています。しかし ANBC(16) では $1.63 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ でしたから、アルキル炭素数が 2 しか違わないにもかかわらず ANBC(16) の 1.6 倍にもなっています。そこで、これまでに DSC によって決定されている SmC-D 相転移エントロピーを n_c に対してプロットしてみると Fig.3 の○が得られます。 n_c に対し直線的に依存しています。この傾きの符号から、SmC 相より D 相においてアルコキシ鎖のエントロピーが大きいことがわかります。この直線

を外挿すると $n_c = 12$ 付近で負になってしまいますが、これだけ長いアルコキシ鎖がエントロピーに寄与しないとは考えにくいので、分子コアによる負のエントロピーの寄与を考えるのが自然だと思われます。つまり、コアに注目すると SmC 相より D 相の方が秩序だっていると考えられます。

さて、等方性液晶相にはもう一種類、キュービック相が知られています。これは BABH(n_c) (Fig.1) の $n_c = 8, 9, 10$ において現れます。ANBC と BABH の分子構造は一見したところまったく異なっていますが、ANBC ではカルボン酸部分を介して二量化しているの、どちらも中心に比較的硬いコアと両端に長いアルコキシ鎖をもっています。こうしたことから、二つの等方性相は同じものとも予想できますが、ANBC の場合とは逆に BABH の光学的等方性相は SmC 相より低温で発現します。側鎖の炭素数依存性に対する一貫した比較のため BABH($n_c = 8, 9, 10$) についても DSC 測定の結果を用いることにして、ANBC と同じプロットを行うと、Fig.3 の□が得られます。ANBC とは逆に炭素数が増加すると転移エントロピーが減少しています。しかし、BABH ではキュービック相が SmC 相の低温側にありますから、

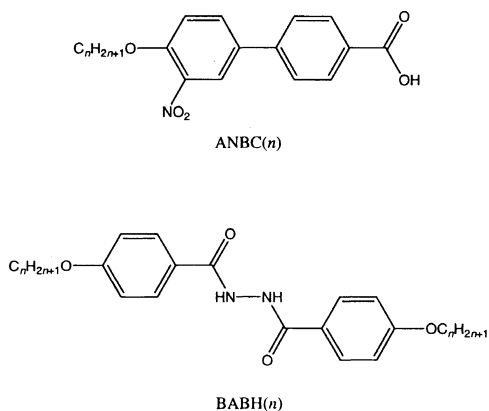


Fig.1 Molecular structures of ANBC and BABH.

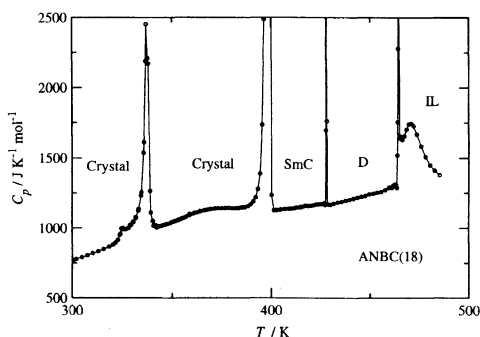


Fig.2 Heat capacities of ANBC(18) above room temperature. Large solid-solid phase transitions are recognized.

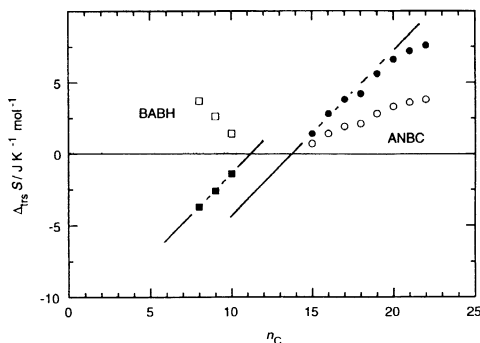


Fig.3 Plot of the entropy of transition against the number of paraffinic carbon atoms in the chain. Open circle, SmC $\rightarrow$ cubic transition assuming ANBC monomer being the constituent particle (after S. Kutsumizu *et al.*, *Liq. Cryst.*, **16**, 1109 (1994)); closed circle, SmC $\rightarrow$ cubic transition assuming ANBC dimer; open square, cubic $\rightarrow$ SmC transition in BABH (after D. Demus *et al.*, *Cryst. Res. Technol.*, **16**, 1445 (1981)); closed square, SmC $\rightarrow$ cubic transition in BABH. Parallel lines for ANBC dimer and BABH strongly suggests the cubic phases are identical in nature.

SmC-キュービック相転移エントロピーとしては符号を逆にする必要があります(図中■). 結局, BABH でもANBC同様, SmC相よりキュービック相においてアルコキシ鎖のエントロピーが大きいことがわかります.

ANBC の二量化のため n_c 依存性をBABH とANBCで比較するには, 系を構成する粒子を単位にする必要があります. ANBCでは二量体, BABHでは単量体です. ANBCについての値を二倍にすると●になります. BABHの■とANBCの●は平行です. このことは, アルキル炭素一つあたりにすると転移エントロピーへの寄与が等しいことを意味しています. BABHの直線はANBC二量体の直線よりやや左側に寄っていますが, これはBABHの分子コアがANBC二量体のコアより小さいので, 側鎖も短めでよいと考えればうなずけます. こ

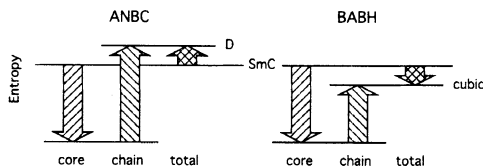


Fig.4 Competition between the contributions of the molecular core and chain accounts for the inverted phase sequence between ANBC and BABH

のようにANBCとBABHの等方性相は統一的に取り扱うことができます. このことは, BABHとANBCの等方性相が同じ相であることを強く示唆しています.

以上のことをまとめるとFig.4になります. ANBCでもBABHでも転移エントロピーは分子コアとアルコキシ鎖の寄与に分けることができ, 分子コアの寄与は同じです. これはSmC相を基準にすれば負になります. 一方, アルコキシ鎖の寄与は正で, 鎖の長さによって変化します. ANBCの方が長いアルコキシ鎖をもつので, その寄与は大きくなります. 転移エントロピーは両方の寄与の和で, ANBCでは正, BABHでは負になります. 温度変化で実現する相転移では, 必ず高温側でエントロピーが大きくなりますから, 昇温によってANBCではSmC-等方性, BABHでは等方性-SmCの相転移が起きることになります.

結局, ANBCとBABHのSmC相と等方性相の安定な温度領域は, アルコキシ鎖のエントロピーの大小, つまり乱れの激しさで逆転していることになります. したがって, これらは相転移(研究紹介18)やガラス転移(研究紹介5)とは別の, 分子内運動自由度が相関係を支配する新しい例であるということができません.

(佐藤彩子, 齋藤一弥)

参考文献

K. Saito, A. Sato, N. Morimoto, Y. Yamamura and M. Sarai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.