

## 異なる二つの光学的等方性液晶相を発現する ANBC(22)の熱容量

液晶は結晶と液体の中間の状態であり、分子の配向秩序と流動性をあわせもっています。温度変化により液晶性を示すサーモトロピック液晶は、分子配列の違いによりネマチック相(N)、スメチック相(Sm)などの液晶相を発現しますが、これらは光学的に異方性な液晶相です。

しかし、ごく少数ですが光学的に等方性な液晶相(Cub)を発現するサーモトロピック液晶も存在し、ANBC(*n*)やBABH(*n*) (*n*はアルキル側鎖の炭素数)などがその代表例です。ビフェニルを中心とした分子コアと細長いアルキル側鎖からなるこれらの棒状分子がどのような凝集状態で対称性の高い等方的な構造をつくり、等方性液晶相を発現しているのか非常に興味深いところです。等方性液晶相には *Ia3d*, *Im3m* などいくつかの種類の空間群を持つものが知られています。物質が異なれば等方性液晶相の構造、空間群も異なるというのは自然なことです。同じ物質が空間群の異なる等方性液晶相を発現するというのは想像しにくいことです。しかし最近、岐阜大学の沓水・矢野グループはANBC(26)では空間群の異なる (*Im3m* と *Ia3d*) 等方性液晶相が連続して発現することを報告しました(S. Kutsumizu, T. Ishikawa, S. Nojima and S. Yano, *Chem. Commun.*, 1181 (1999)). また、ANBC(22) (Fig. 1)においてもX線回折、動的粘弾性の測定結果より、空間群の異なる二つの等方性液晶相が発現することが指摘されました。等方性液晶相の空間群が *Ia3d* であるANBC(16)やANBC(18)から、アルキル側鎖中のメチレン基の数が数個増えるだけで空間群の異なる二つの等方性液晶相が発

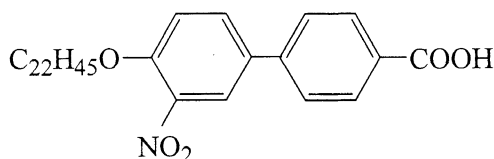


Fig. 1. Molecular structure of ANBC(22).

現するという現象はとても興味深いことです。そこで今回は、ANBC(22)について等方性液晶相間転移および他の相転移現象を熱力学的立場から明らかにすることを目的として熱容量測定を行いました。

ANBC(22)の熱容量を Fig. 2 に示します。固相間転移、融解、SmC-Cub I 転移、Cub I - Cub II 転移、Cub II-等方性液体転移の各相転移が観測されました。また、ANBC(*n*)系列の熱容量において特徴的に現れる等方性液体への転移の直上でのブロードな熱異常が観測されました。以前、私たちが熱容量測定を行ったANBC(16)、ANBC(18)ではそれぞれ三つおよび二つ観測された固相間転移が、今回のANBC(22)では一つしか現れませんでした(Fig. 2の挿入図を参照)。

等方性液晶間転移の部分拡大したものを Fig. 3 に示します。転移より低温側の等方性液晶相(Cub I)の空間群が *Im3m*、高温側の等方性液晶相(Cub II)の空間群が *Ia3d* となります。等方性液晶間転移における熱異常のピークの温度は 453.8 K でした。ANBC(26)の等方性液晶間転移温度 435 K (DSC により決定された)と比較した場合、約 19 K も高温側に等方性液晶間転移が移動しています。すなわち、ANBC(26)と比較して、*Ia3d* の空間群を持つ Cub II

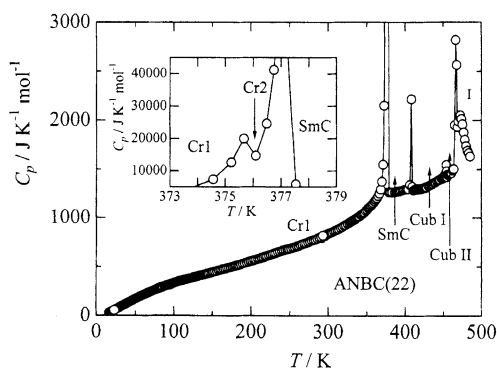


Fig. 2. Molar heat capacities of ANBC(22). The inset shows the solid-solid (Cr1-Cr2) phase transition at 375.7 K.

の温度領域が小さくなっています。ちなみに DSC ではこの等方性液晶間転移に相当する熱異常は検出できませんでした。

等方性液晶間転移の影響がないと思われる温度領域の熱容量を温度の二次式でフィッティングして正常熱容量とし、実測の熱容量から差し引いて決定した等方性液晶間転移の転移エンタルピーは  $170 \text{ J mol}^{-1}$ 、転移エントロピーは  $0.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となりました。これは SmC-Cub I 相転移の転移エントロピー約  $5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  と比較しても圧倒的に小さい値です。このことは空間群によらず二つのキュービック液晶相が熱力学的にはよく似ていることを示しています。等方性液晶間転移の熱力学による解析は、今後等方性液晶相の立方対称形成の仕組みを解明していく上で重要な役割を果たすことでしょう。今回の研究は岐阜大学の矢野紳一先生、杓水祥一先生との共同研究として行いました。

(新原隆司, 徂徠道夫)

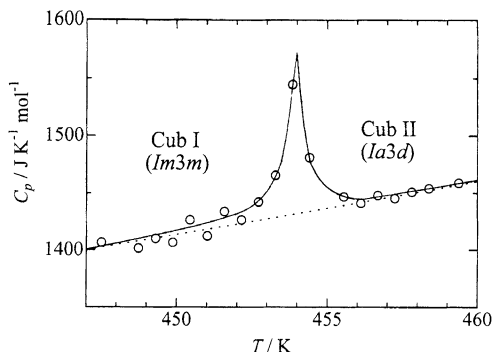


Fig. 3. Molar heat capacities of ANBC(22) around the Cub I (space group  $Im3m$ ) - Cub II (space group  $Ia3d$ ) phase transition. Dotted curve shows the normal heat capacity.

#### 発表

新原隆司, 齋藤一弥, 杓水祥一, 矢野紳一, 徂徠道夫, 液晶討論会(松江), PAb10 (2000).

新原隆司, 齋藤一弥, 杓水祥一, 矢野紳一, 徂徠道夫, 熱測定討論会(大阪), P46 (2000).

## Heat Capacities of Cubic Mesogen ANBC(22) Exhibiting Two Different Cubic Phases

A cubic mesogen ANBC(22) shows two cubic mesophases with the space groups  $Im3m$  and  $Ia3d$ . Heat capacity of ANBC(22) was measured with an adiabatic calorimeter in the 14-485 K range, and with a DSC in the 193-483 K range. Phase transitions were observed between the adjacent phases in the phase sequence, Cr1-Cr2-SmC-Cub I -Cub II -isotropic liquid. The enthalpy ( $170 \text{ J mol}^{-1}$ ) and entropy ( $0.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) gained at the Cub I -Cub II phase transition at 453.8 K were extremely small, compared with the entropy (about  $5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) gained at SmC-Cub I phase transition. This implies that the two cubic phases bear close resemblance from a thermodynamic viewpoint.

(by T. Shinohara & M. Sorai)