

金属錯体液晶ステアリン酸コバルトの熱容量

遷移金属と脂肪族カルボン酸の塩である金属石鹸は、古くからその物性に関心が持たれてきました。濃度の高い石鹸水溶液はリオトロピック液晶になります。他方、固相では通常、金属イオンの層とアルキル鎖を含む層が交互に積層した構造をとる傾向が強いですが、融解しても等方性液体とはならず、液晶相へ転移する場合があります。液晶と言えば有機化合物というイメージが強いですが、最近では金属を含む液晶化合物（金属錯体液晶またはメタロメソジェンと呼ばれている）も、多機能性への期待から多くの研究がなされています。しかし、精度の高い熱容量測定は行われていないことから、今後多くの系について測定されることが望まれています。

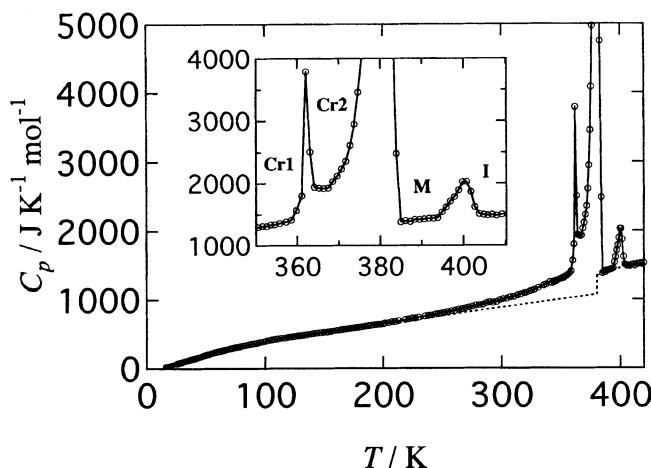
コバルト 2 価イオンは $3d_7$ の電子配置をとる常磁性イオンであることから、その磁気特性に興味を持たれます。また、コバルトの配位環境の違いが色に反映され、8 面体 6 配位構造では赤からピンク色を呈し、4 面体 4 配位構造では青色を呈することから、クロミズムの点からも興味ある系です。Harvey Mudd 大学の Van Hecke 教授らは新しいコバルト石鹸の合成を試みました。そして、それらの液晶性について調べたところ、ピンク色と紫色のステアリン酸

コバルトだけが液晶挙動を示しました（表 1）。今回は液晶相の現れたステアリン酸コバルトの紫色化合物について熱容量測定を行ったので報告します。

Fig. 1 に熱容量測定の結果を示します。362.1 K に固相間転移、380.8 K に融解（固相から液晶相）による熱異常が観測されました。さらに 400.4 K に液晶相から等方性液体への転移が観測されました。破線は見積もった正常熱容量であり、低温側は有効振動数分布によって見積もりましたが、高温側では明らかな異常部分を除いて温度の多項式でフィットして求めました。転移エントロピーと転移エンタルピーはそれぞれ、固相間転移で $\Delta S = 71.6 \text{ J K}^{-1}$

表 1

カルボン酸	化学式	生成物の色	液晶？
パルミチン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	赤、ピンク、紫	×
ステアリン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	紫、ピンク、緑	○
オレイン酸	$\text{cis-CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	赤、緑	×
エタイン酸	$\text{trans-CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	———	×
アジピン酸	$\text{COOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	赤、ピンク、紫	×
セバシン酸	$\text{COOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	赤、ピンク、紫	×

Fig. 1. Molar heat capacity of purple $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_{17}\text{H}_{35})_2$.

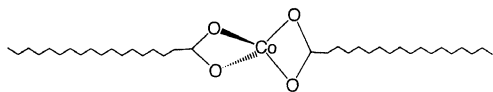


Fig. 2. Proposed molecular structure of purple $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_{17}\text{H}_{35})_2$.

mol^{-1} と $\Delta H = 23.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, 融解で $\Delta S = 214 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と $\Delta H = 81.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求められました. 液晶相から等方性液体への転移における転移エントロピーと転移エンタルピーはそれぞれ, $\Delta S = 7.57 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と $\Delta H = 3.05 \text{ kJ mol}^{-1}$ であることがわかりました. 現在液晶相の種別は特定できていませんが, 紫色ステアリン酸コバルトは Fig. 2 のような 4 面体型配位をとる棒状分子であると考えられるため, スメクチック相のいずれかである可能性が高いと思われます. またこの転移が少し広がっているのは, 長いアルキル基のコンフォメーション変化によるためであると考えられます. 磁気特性については, 16 K 以上の熱容量を見るかぎり, 磁気転移に基づくと思われる異常は観測されませんでした. 今後さらに低温での磁気転移に期待して, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈型冷凍機付き熱容量計を用いて低温領域の熱容量測定を行う予定にしています.

ちなみに, Fig. 3 では今回得られたステアリン酸コバルトのモル熱容量 (白丸) と, 文献にあるステアリン酸のモル熱容量 (R. C. F. Schaafe *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.*, **14**, 771 (1982)) を 2 倍したもの (黒丸) を比較してみました. ステアリン酸の方が低融点であるために 300 K 以上では両者の開きが大きくなってゆくものの, 100 – 300 K の間で両者の値がほぼ一致

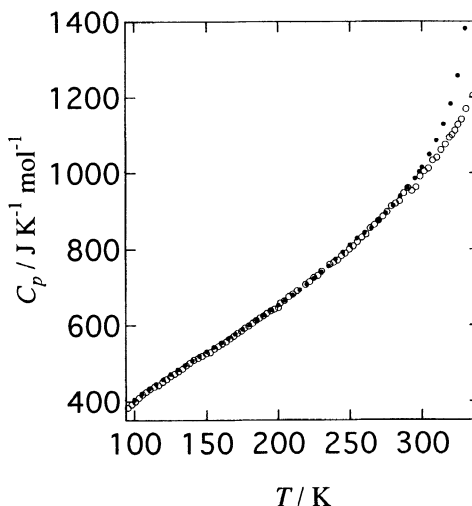


Fig. 3. Comparison between molar heat capacity of purple $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_{17}\text{H}_{35})_2$ and doubled molar heat capacity of stearic acid.

しています. 熱容量データのない化合物の正常熱容量を見積もるために, 化合物を熱容量既知の小部分にわけて, その熱容量を足しあわせるということを行います. それは熱容量の加成性がこのようによいため可能となるのです.

本研究は, Harvey Mudd 大学の Van Hecke 教授との協同研究です.

(中本忠宏, 徂徠道夫)

発表

G. R. Van Hecke, T. Nakamoto, T. G. Clements, and M. Sorai, "7th International Symposium on Metallomesogens (ISM2001)", June, Nagano (2001).

G. R. Van Hecke・中本忠宏・T. G. Clements・徂徠道夫, 日本液晶学会講演会 (さいたま), 1PA40 (2001).

Heat Capacities of a Metallomesogene, Cobalt Stearate

Heat capacities of a cobalt soap $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_{17}\text{H}_{35})_2$ in purple color form were measured with an adiabatic calorimeter in the 16 - 420 K temperature range. Phase transitions were observed at 362.1 K (Crystal-1 to Crystal-2), 380.8 K (Crystal-2 to mesophase), and 400.4 K (mesophase to isotropic liquid). The entropy and enthalpy ($\Delta S/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$) of these phase transitions were determined to be (71.6; 23.4), (214; 81.1), and (7.57; 3.05), respectively. The type of mesophase has not been determined.

(by T. Nakamoto & M. Sorai)