



Title	p-n-ヘキシルオキシベンジリデンアニリンとそのp'-置換体の逐次融解過程と液晶性の熱力学的研究
Author(s)	辻, 一弘
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32183
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	辻	一	弘
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	4 5 3 3	号
学位授与の日付	昭和 54 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当		
学位論文題目	p-n-ヘキシルオキシベンジリデンアニリンとその p'-置換体の 遂次融解過程と液晶性の熱力学的研究		
論文審査委員	(主査) 教 授 関	集 三	
	教 授 千原	秀 昭	助教授 菅 宏

論 文 内 容 の 要 旨

液晶は最近、時計や卓上計算機等の文字表示素子としての応用によってよく知られるようになった、物質の集合状態の一種である。微視的に見れば、液晶は、分子の位置と配向が三次元的に定まった結晶と完全に無秩序になった等方的な液体との中間に位置する、いわば「部分的に融解した」状態と考えられる。この液晶状態は、ネマチック、スメクチックおよびコレステリックの各状態に大別され、さらにそれぞれがサブクラスに分類されていて、およそ12種程の異なる状態が知られている。また1つの物質で実現される状態の数も、少ない場合は1種、多い場合には6種類もある。したがって一連の液晶の相転移は、遂次融解過程と呼ぶ現象である。

分子構造と液晶状態との関係については多くの研究報告があるが、研究対象物質の選択が適切でなかったり、データの定量性に問題があるなど、分子論的な議論に耐えうる研究はほとんどない現状である。さらに融解は氷点降下の現象でも知られるように、溶質物質、すなわち不純物の影響を受けやすい現象である。我々は、液晶の相転移を研究する上で適切と考えられる研究対象物質の選択、分子蒸留法による試料の精製とその純度の確認、高精度測定によるデータの定量性に留意し、熱力学的な立場から液晶の融解現象の解明を目的とした。

分子構造と液晶状態との関係を調べるための最も本質的で簡単な方法は、分子のパラメータを1つだけ変えたいくつかの化合物の間の種々の物性を比較することである。我々は、分子の極性だけが異なり、分子の大きさや運動の自由度を変えない置換基を分子中に導入することを考え、次の一般式で表現される、標題の化合物とその置換体を選んだ： $C_6H_3O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-X$ 、ここで $X=H, CN, Cl, F, CH_3$ である（簡単のため、それぞれHBA, HBAB, HBAC, HBAF, HBTと略称する）。

この中でHBAは、液晶状態を示さないことが知られているが、上述の一般式を持つ物質の融解エントロピーの参照物質として選ばれた。試料はすべて合成し、再結晶と分子蒸留によって精製した。また80K~400Kの温度範囲での熱分析、および15K~385Kの温度範囲での熱容量測定を行った。

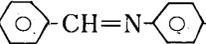
熱容量測定の結果、HBA, HBAB, HBTに新しい結晶相を、またHBACには、スメクチック相の1種と考えられる中間相を発見した。液晶とは無関係なHBAの結晶間転移を除き、すべての相転移を統一的に理解するために、各物質のエントロピーの温度変化および転移のエントロピーを相互に比較した。その結果、液晶物質の、結晶間転移まで含めた全転移エントロピー変化と、HBAの融解エントロピーは、わずかな誤差の範囲で一致した。また同種の相転移のエントロピー変化は、置換基とその転移温度のちがいによらず一致することがわかった。前者の結果は、液晶が部分的に融解した状態であり、一連の相転移が逐次融解過程であることを実証するものである。後者の結果は、ある液晶状態に対して一定の秩序（または無秩序）状態が対応していることを示唆している。特に結晶相と液晶相との間の転移は、そのエントロピー変化が測定したすべての化合物で等しく、n-ヘキサンの融解エントロピーとの比較から、分子中のn-ヘキシル基の運動が励起されることによって誘起されることが結論された。一連の相転移の表われ方と転移温度は置換基とともに変化しており、分子の構造が液晶の出現と安定性に良く反映されている。

我々の研究は、液晶の逐次融解過程を熱力学的な立場から明らかにできたと考えられる。また液晶の相転移とそのエントロピー変化が一对一に対応するという結論と得られた数値は、液晶の相転移の分子論的な考察に役立つものと思われる。

論文の審査結果の要旨

最近、液晶は結晶と等方液体の中間状態としての純学問的立場のみならず、生体膜モデル或いは時計や計算機の文字表示素子として急激に研究が行われている分野である。

辻君はこれまで行われてきた液晶相の相転移と分子構造の関係を統一的に理解するため、特に簡単な分子構造をもつ表題の一連の化合物を選択し、置換基効果と液晶性の関係を相転移のエントロピー変化ならびに各相の安定性を厳密に検討しつつ統一的に極低温13Kから等方液体に到る熱容量測定により研究した。

即ち、 $C_6H_{13}O$ --CH=N--X (X=H, CN, Cl, F, CH₃; それぞれをHBA, HBAB, HBAC, HBAF, NBTと略す) の中液晶を示さないHBAを基準物質にえらび、特に純度に注意して研究した。測定の結果、HBA, HBAB, HBTにはこれまででいられていない新しい結晶間転移を発見した。さらに各物質の逐次エントロピー測定中、HBACにも新しい、従来しられていないスメクチック相とみられる中間相も発見した。

すべての相転移を統一的に理解するためエントロピー変化を相互に比較、(1)液晶物質の結晶間相転移をふくめた全転移エントロピー変化とHBAの融解エントロピー変化とわずかな誤差でよく一致する

こと、(2)同種の相転移のエントロピー変化は置換基とその転移温度の相違のちがいによらず一致することが明らかになった。(1)の結果は液晶が「部分融解的にとけた状態であること」と相転移が逐次融解であることを定量的に実証するものであり、(2)はある液晶状態に対し一定の秩序状態が対応していることを示した。特に結晶～液晶間転移はそのエントロピー変化がすべての化合物で等しく、n-ヘキサンのそれとの比較から、分子中のn-ヘキサンの融解励起と推論された。

このように本研究は、液晶の逐次相転移とその熱力学的安定性を定量的に初めて明らかにしたものと考えられ、液晶の相転移の分子論と熱力学的関係についてきわめて興味ある結論を与えたものであり、副論文と併せ考え理学博士の学位論文として充分価値あるものとみとめる。