



Title	液晶分子中のアルキル基の役割
Author(s)	齋藤, 一弥
Citation	大阪大学低温センターだより. 2004, 127, p. 8-13
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9394
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

液晶分子中のアルキル基の役割

理学研究科分子熱力学研究センター 齋 藤 一 弥*

1. はじめに

液晶は基本的に異方的な液体であり，温度変化で現れる温度変化型（サーモトロピック）液晶の場合，その起源は分子形状の異方性にある．実際，異方性の大きな剛体棒の集合体がネマティック液晶を示すことは，古く，1949年に Onsager が示している¹⁾．ところが，現実の液晶性化合物の多くは棒状の剛直部分だけでなく，分子の末端に長いアルキル基を持っている（図1）．このアルキル基が液晶相の安定性に関しどのような役割を果たしているかを検討した例は以外に少ない．ここでは，アルキル基が思ったより重要な役割を果たしていることを，熱力学的側面から紹介したい．

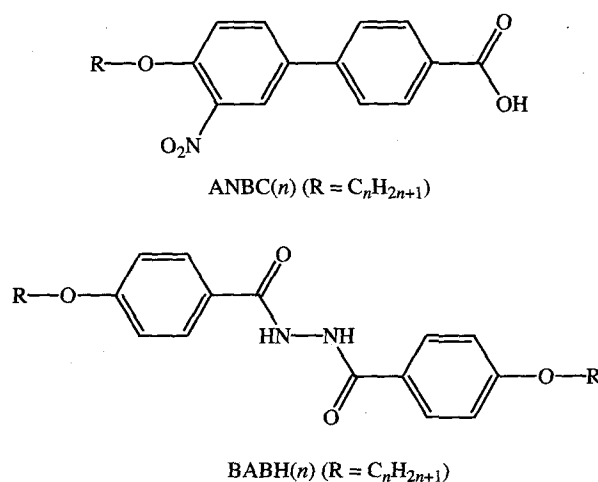


図1. 本稿に登場する液晶分子の構造.

2. 液晶物質におけるアルキル基

アルキル基は化学式で書けば $CH_3-(CH_2)_n-$ で，（極言すれば）水素原子（H）の代わりに結合することができる上に，長さを変えることもできるから，およそありとあらゆる有機化合物においてアルキル基を持つ分子を考えることができる．分子設計上は，こうしたアルキル基は機能性発現にとって不可欠な原子団の間隔を調節するスペーサーとして用いられることが多い．ところが，アルキル基はその柔軟な構造のため，室温程度でも非常に大きなエントロピーを貯えることができる．実際，アルカン（ $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ ）の融解エントロピーを基にその貯蔵能力を見積もると $10.3 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of } CH_2)^{-1}$ 程度である．ボルツマンの式（ $S = k_B \ln W$ ， W ：系の微視的状态数， k_B ：ボルツマン定数）によると，メチレン基（ $-CH_2-$ ）が一つあると，可能な状態が3～4倍に増えることを意味する．ベンゼンのような比較的しっかりした分子の融解エントロピーは $35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度であるから，アルキル基のエントロピー貯蔵能力は非常に大きいのである．

* 4月1日より筑波大学大学院数理物質科学研究科（化学系） 電子メール：kazuya@chem.tuskuba.ac.jp

液晶相において、アルキル基がどの程度エントロピーを蓄えているかは、低温から熱容量を測定すれば定量できる。実験結果の一例を図2に示す²⁾。化合物はANBC(22)(図1)でアルキル基に含まれる炭素原子数は22である。結晶(Crystal)と等方性液晶(IL)に挟まれた温度領域(SmCとcubicと示されている)が液晶相領域である。200 J K⁻¹ mol⁻¹以上のエントロピーを獲得していて、これは完全融解で期待できるエントロピーの8割にも達する。アルキル基の内、分子コア周辺に位置する部分が完全に融解できないのは明らかだから、8割ものエントロピーを獲得しているということは、かなりの部分がほぼ完全に「融解」状態にあることを意味している。

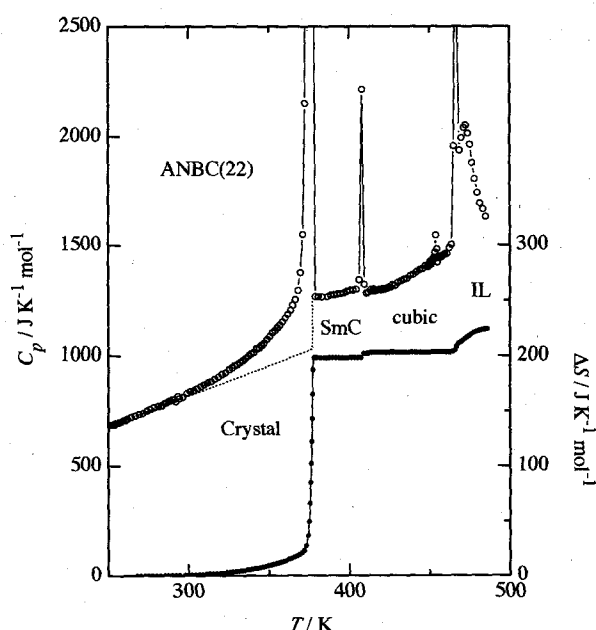


図2. ANBC(22)の熱容量(左軸)とそれから求められる過剰エントロピー(右軸)。

3. 擬二成分描像: 「アルキル基=溶媒」

液晶状態でアルキル基はほぼ完全に融解していることが絶対エントロピーの大きさからわかったが、正真正銘の溶媒とどれくらい似ていて、どれくらい違うだろうか。これを熱力学的方法で直接確認するには、相挙動のアルキル鎖長(アルキル基の長さ)依存性と溶媒で希釈したときの濃度依存性を比較すればよい。例が図3である³⁾。横軸は共存する*n*-テトラデカンがANBCのアルキル基を延長させる役割を果たすと仮定した場合のANBC(16)分子あたりの見かけのアルキル炭素数である。二つの相図には明瞭な類似性が見られる。

したがって、ANBCの液晶相ではアルキル基は溶媒のように振る舞っていることがわかる。

「アルキル基=溶媒」が少なくともある種の液晶相では成り立つことがわかった。これを敷衍すれば、長いアルキル基を持つサーモトロピック液晶は、従来、考えられてきた単純な棒状分子の集合体ではなく、「二成分系」で近似すべき液晶であることになる。液晶としてはこれまで考えてきたサーモトロピック液晶だけでなく、多成分系に特徴的な濃度変化型(リोटロピック)液晶が知られている。サーモトロピック液晶とリोटロピック液晶ではその液晶相の発現機構が質的に異なるため、従来、全く別々に研究が行われてきた。しかし、「アルキル基=溶媒」が成り立つなら、

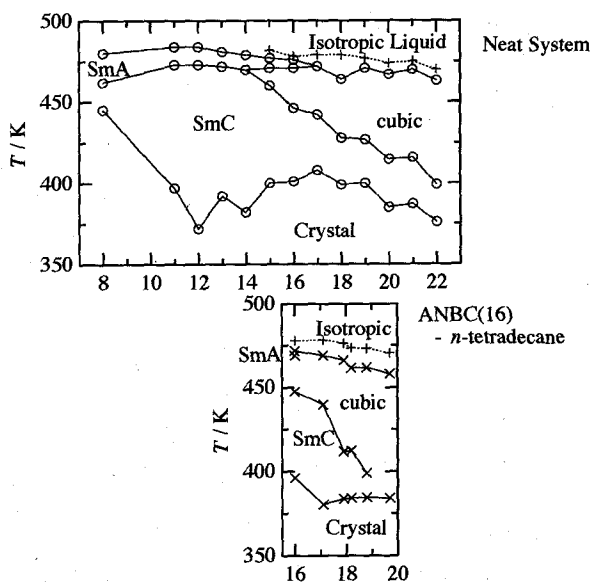


図3. ANBCにおけるアルキル鎖長を変えた場合の相挙動とANBC-アルカン系の相図の比較。横軸はアルキル鎖長または分子あたりのアルキル炭素数。

実在の（アルキル基を持つ）サーモトロピック液晶とリオトロピック液晶は統一的な考察の対象としなければならないことになる^{4,5)}。実際、サーモトロピック液晶において分子末端に柔軟性を導入するとスメクチック相が安定化すること⁶⁾が知られているが、リオトロピック液晶におけるラメラ相の存在を思い起こせば、擬二成分描像からきわめて自然に説明できる。

エントロピーは示量性の物理量だから、各相に固有の乱れ方が存在するとすると、擬二成分描像にたてば相転移エントロピーはアルキル鎖長に対し図4のような依存性を持つことが予想できる⁷⁾。直線部分の傾きは相間のアルキル基のエントロピー差をメチレン基あたりで表したものの、アルキル基が小さい領域での極限值は、アルキル基以外の相転移エントロピーへの寄与である。このような解析の対象は液晶に限らないが、液晶を対象とした解析は特別に重要である。剛体棒モデルと比較できる棒状の剛体コアによる転移エントロピーを実験的に分離できる可能性があるし、剛体棒モデルで考慮され得ないアルキル基の乱れ具合が定量できるからである。後者の目的にはNMRも用いられるが、相転移エントロピーの解析は熱力学に基づくため、その対象となる運動にきわめて遅いもの（相間時間が1 ms程度）まで含まれるという特長がある。

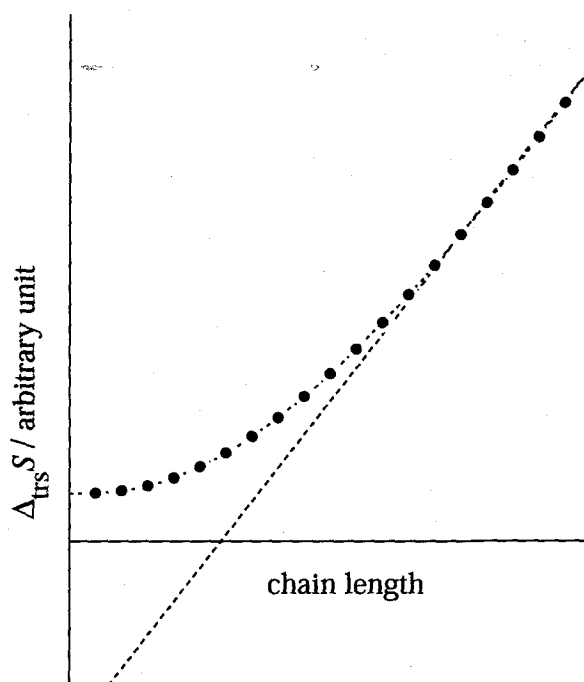


図4. 擬二成分描像による相転移エントロピーのアルキル鎖長依存線（概念図）。

4. 等方性液晶相と擬二成分描像

液晶の特徴は、液体でありながら光学的異方性が存在することであるが、等方性液晶相と呼ばれている一群の「液晶」相がある⁸⁾。これらは（普通の）液晶同様、結晶から等方性液体への融解過程における中間相として現れ、NMRなどの観測結果では液晶としか思えないほど分子運動が励起されている。分子の凝集状態の立場からは、棒状分子が、どのような分子間力と分子運動の兼ね合いで対称性の高い凝集状態を形成するのか、極めて興味深い系である。ところが単位格子に1000個もの分子を含み、分子運動が激しく、乱れの大きい等方性液晶相に対しては、低分子化合物の結晶物性の理解において絶大な威力を発揮する回折法による構造解析がきわめて難しい。たとえば、最初（1957年）に発見された等方性液晶 ANBC (16)（図1）でも、空間群と格子定数が確定されたのは比較的最近である⁹⁾。その結果によれば、単位格子には約1600個の分子が含まれる計算になる。このように多数の分子を含んだ構造を、見てきたようにモデル化することや、まして実験的に決定することの困難は容易に理解されよう。

ANBC と BABH は古くから知られていた等方性液晶物質である。その相系列は、たとえば

ANBC (16)

室温結晶相→高温結晶相→SmC 相→等方性相→SmA 相→等方性液体

BABH (8)

室温結晶相→高温結晶相→等方性相→SmC 相→等方性液体

である。ここで注意したいのは、SmC 相が ANBC では等方性相の低温側に、BABH では高温側に位置することである。相系列が特定の分子配列とそこでの運動の激しさの変化を反映していると考えれば、これは ANBC と BABH の等方性液晶相が異なる凝集状態にあることを示しているようにも見える。

ANBC と BABH における SmC 相－等方性相間の相転移エントロピーのアルキル鎖長依存性は図 5 のようになる¹⁰⁾。BABH ではアルキル基が大きくなるにつれて相転移エントロピーが減少するのに対し、ANBC では増加する。しかも、その傾きは BABH の方が二倍である。BABH は左右対称な構造を持つ (図 1) ため、分子 1 個あたり二つのアルキル基を持つので、メチレン基あたりにすると同じ傾きを持つことになる。このことは、相系列が逆転していることを考慮すると、いずれの系列でも SmC 相より等方性相においてアルキル基は同じだけ余分に乱れていることを示している。等方性相の空間群も等しいから、ANBC と BABH では相系列が逆転しているにも関わらず、同じ相が出現していると考えられる。言い換えれば、アルキル基がどれだけ長いことによって SmC 相と等方性相のエントロピーの大小が入れ替わっているのである (図 6)。ここではアルキル基はエントロピー溜として働いているといえる^{2,10,11)}。

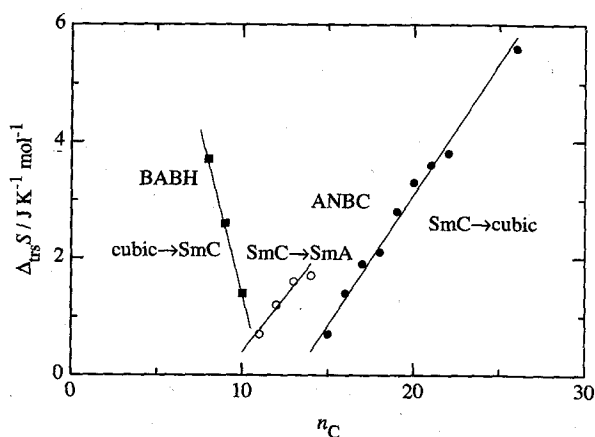


図 5. BABH と ANBC における等方性液晶－SmC 相間相転移エントロピーのアルキル鎖長依存性。

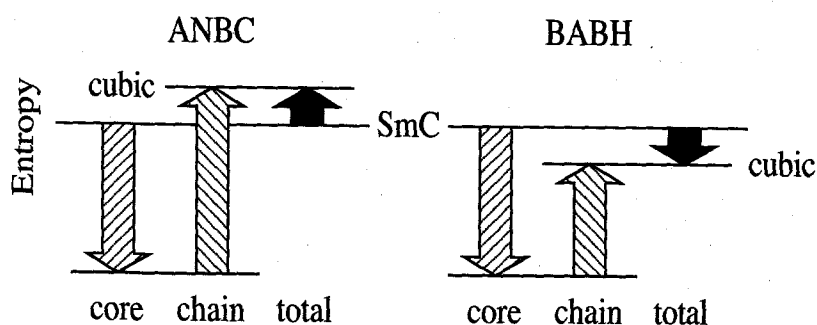


図 6. BABH と ANBC におけるアルキル鎖のエントロピー溜効果による相系列の逆転。

擬二成分描像は等方性液晶の構造を考える上でも有用な視点を与える。同じ空間群をもつ等方性相がリオトロピック液晶でも知られており、数多くの研究がある。その成果を積極的に取り入れる実験的な基礎となるわけである。図

2 の ANBC (22) では温度変化によって二種類の等方性相が出現する⁸⁾。これらの (分子レベルの) 構造は未知であるが、格子定数と空間群は決まっている。同じ分子の凝集体であることを考慮し、リオトロピック液晶に関する研究成果を参考にすると、二種類の等方性相の構造として図 7 のものを選び出すことができる⁴⁾。ここで描かれているのは分子コアの中心が作る面状凝集体の空間配置であり、微分幾何学で極小曲面¹⁴⁾と呼ばれるものに関係している。

5. おわりに

液晶物質におけるアルキル基の役割を調べることで、アルキル基の「エントロピー溜」としての機能を見だし、また、等方性液晶の構造モデルに到達した。アルキル基のエントロピー溜としての働きは全く異種の化合物群でも見いだされており^{12,13)}、分子集合体におけるアルキル基の機能としてある程度の一般性があることがわかりつつある。一方、等方性液晶の構造モデルは、その構造そのものが興味深いだけでなく、その安定性を司るのは何かという点でも大変興味深い。極小曲面の形成機構のエネルギー的側面は面積が極小であるという性質と物理的な面が表面張力によって収縮するという事実によって説明され得る¹⁴⁾。ところが、石鹸膜が極小曲面であるという事実から理解されるとおり、周期性の起源はこれでは説明することができないのである。とくに、図7左の周期的極小曲面 (Gyroid という) はある種の操作 (Bonnet 変換) によって、曲面上のあらゆる点における局所的な形状を保ったまま、他の周期的極小曲面に変換できることが知られているので、曲げのエネルギーなど局所的な効果に注目する限り完全に縮退してしまう。この縮退を解くのは実はエントロピーではないかと筆者は予想している。これから研究すべきことは多い。

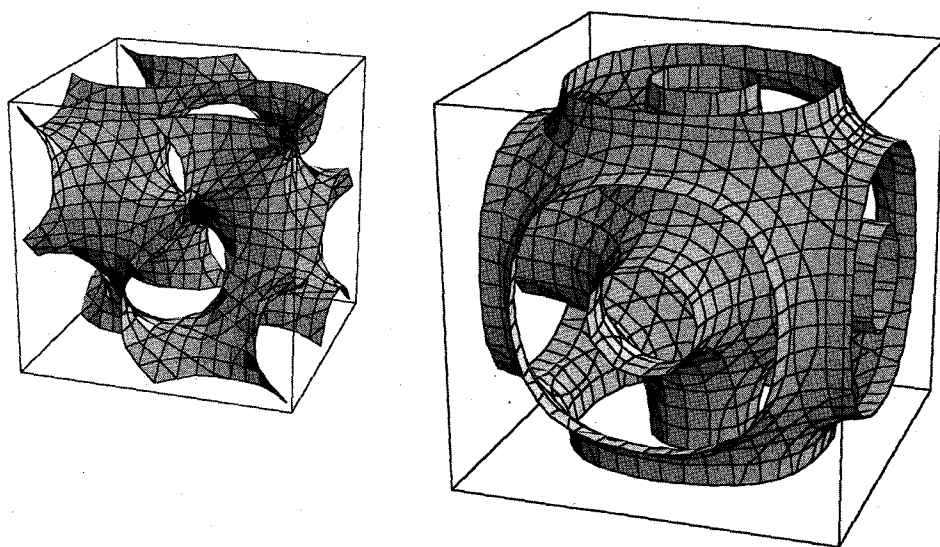


図7. ANBC (22)の二種類の等方性液晶相 [1a3d 相 (左) と Im3m 相 (右)] に予想される凝集構造 (単位胞). 分子コアのつくる面状凝集体の立体配置を表す。

参考文献

- 1) L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).
- 2) K. Saito, T. Shinhara, T. Nakamoto, S. Kutsumizu, S. Yano and M. Sorai, *Phys. Rev. E*, **65**, 31719 (2002).
- 3) K. Saito, A. Sato and M. Sorai, *Liq. Cryst.*, **25**, 525 (1998).
- 4) K. Saito and M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 56 (2002).
- 5) K. Saito, N. Kitamura and M. Sorai, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7854 (2003).
- 6) M. Dijkstra and D. Frenkel, *Phys. Rev. E*, **51**, 5891 (1995).

- 7) K. Saito, M. Ikeda and M. Sorai, *J. Therm. Anal. Calor.*, **70**, 345 (2002).
- 8) S. Kutsumizu, *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.*, **6**, 537 (2002).
- 9) A.-M. Levelut and M. Clerc, 1998, *Liq. Cryst.*, **24**, 105 (1998).
- 10) A. Sato, Y. Yamamura, K. Saito and M. Sorai, *Liq. Cryst.*, **26**, 1185 (1999).
- 11) M. Sorai and K. Saito, *Chem. Rec.*, **3**, 29 (2003).
- 12) S. Ikeuchi, K. Saito, Y. Nakazawa, A. Sato, M. Mitsumi, K. Toriumi and M. Sorai, *Phys. Rev. B*, **66**, 115110 (2002).
- 13) S. Ikeuchi, K. Saito, Y. Nakazawa, M. Mitsumi, K. Toriumi and M. Sorai, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 387 (2004).
- 14) S. Hyde, S. Andersson, K. Larsson, Z. Blum, T. Landh, S. Lidin and B. W. Ninham, *The Language of Shape*, Elsevier (Amsterdam), 1997.