

1P-038

液晶性を示すアルカリ金属イオン—安息香酸塩の 相転移挙動と分子運動

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

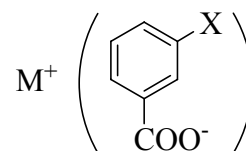
遠藤 真奈美,¹ 高橋 仁徳,¹ 星野 哲久,^{1,2} 芥川 智行^{1,2}

Phase Transition and Molecular Motion of Alkali Metal Ions - Benzoate Salts with Liquid
Crystalline Properties

(¹Graduate School of Engineering and ²IMRAM, Tohoku University)

Manami Endo, ¹Kiyonori Takahashi, ¹Norihisa Hoshino, ^{1,2}Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】メタ位にハロゲンあるいはメトシキ基を持つ安息香酸のアルカリ金属塩は、長鎖アルキル鎖を有さないにもかかわらず液晶性を示すと報告されている。^{[1], [2]}しかし、その相転移挙動・分子配列様式や液晶性発現のメカニズムに関しては、十分な検討が行われていない。液晶性の発現には、置換基 X がメタ位に存在する事が必須であり、またアルカリ金属イオンの種類にも依存する事が分かっている。一般に、カラミティック液晶相では、分子長軸回りの分子回転運動が存在



M = Na, K, and Rb

X = I, and CH₃O

図1 本研究で使用した分子の構造。

する事から、液晶相中で安息香酸アニオンの分子回転運動の存在が示唆される。本研究では、メタ位に I および CH₃O 基を導入した安息香酸アニオンと Na、K および Rb との 1:1 塩に着目し(図1)、その液晶性・相転移挙動・誘電物性に関する検討を行った。

【実験】 *m*-置換安息香酸 (*m*-XPhCOOH) のメタノール溶液に、等モル量の水酸化アルカリ金属水溶液 (NaOH, KOH, RbOH) を加え、反応溶液を減圧除去し 1:1 の組成を有する (Na⁺)(*m*-XPhCOO⁻)、(K⁺)(*m*-XPhCOO⁻) および (Rb⁺)(*m*-XPhCOO⁻) 誘導体を作製した。得られた白色の固体は、再結晶などにより組成が変化し液晶性を失うと報告されている事から、そのまま使用した。液晶性は、クロスニコル下における偏光顕微鏡観測と DSC により評価した。また、誘電率の測定は、キャスト膜を用いて、温度領域 270~400 K、周波数領域 1~1000 kHz で行った。分極 (*P*)—電場 (*E*) 曲線は、強誘電体テスターを用いてキャスト膜に対して測定した。

【結果と考察】 (Na⁺)(*m*-XPhCOO⁻)、(K⁺)(*m*-XPhCOO⁻) および (Rb⁺)(*m*-XPhCOO⁻) 誘導体の偏光顕微鏡観測では、~540 K の高温域でスメクチック A 相 (SmA) に特徴的なテクスチャーを示し、エンアンチオトロピックな液晶相転移挙動を示した。また、SmA 相から等方性液体への転移温度は 560 K 以上の高温域で観測され、試料の分解を伴うことが TG 測定から明らかとなった。試料の熱的安

定性の観点から、相転移温度が比較的低い $(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ 誘導体に関する詳細な検討を以下で試みた。

$(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ は、 $\sim 550\text{ K}$ で結晶 (C) から SmA 相に転移し、 $\sim 565\text{ K}$ で SmA 相から等方性液体に変化する。液晶相転移は、冷却過程においても可逆に出現するが、ピークがブロード化するなど試料の分解に伴うわずかな変化が見られた。また、一回目の昇温時には、 447 K と 466 K に二種類の固相—固相転移が見られた (図 2)。以上の結果は、 $(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ が層状構造を形成する SmA 相への転移前に、なんらかの分子集合状態の変化を伴う相転移を経由する事を示唆している。

図 3 は、 $(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ のキャスト膜の $300\sim 400\text{ K}$ における誘電率 (ϵ_1) の周波数依存性である。誘電率は、低周波数の時に大きな値を示し、 300 K の $f = 1\text{ kHz}$ における ϵ_1 は、 $f = 1000\text{ kHz}$ の 1.5 倍の値を示した。温度変化に伴い、 340 K 付近で周波数依存性は小さくなるが、 400 K では再び周波数依

存性が増加する。固相から SmA 相への相転移は、 $\sim 600\text{ K}$ の非常に高い温度で生じるために、既存の誘電率測定装置では評価できなかった。また、 $300\sim 400\text{ K}$ の温度域には、誘電率に明確なピークは出現しなかったが、固体中の分子運動を反映していると思われる誘電率の周波数依存性が観測された。

$(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ のキャスト膜をサンドイッチ型電極間に作製し、強誘電体テスターを用いて電場 (E)—分極 (P) ヒステリシス曲線の測定を試みた。興味深いことに、 300 K で電場を $\pm 100\text{ V}$ で印加したとき、明確なヒステリシスが出現した。これは、固体状態における試料が 300 K で強誘電体になっていることを示唆しており、現在、その詳細な誘電挙動に関する検討を行っている。当日は、他の誘導体に関する検討結果を加えて、固体中の分子運動と誘電挙動の相関について総合的に報告する。

[1] D. Vorländer, *Z. Physik. Chem.*, **1927**, 126, 449.

[2] R. V. Denun, J. Ramaekers, P. Nockemann, K. V. Hecke, L. V. Meervelt, K. Binnemans, *Eur. J. Chem.*, **2005**, 563.

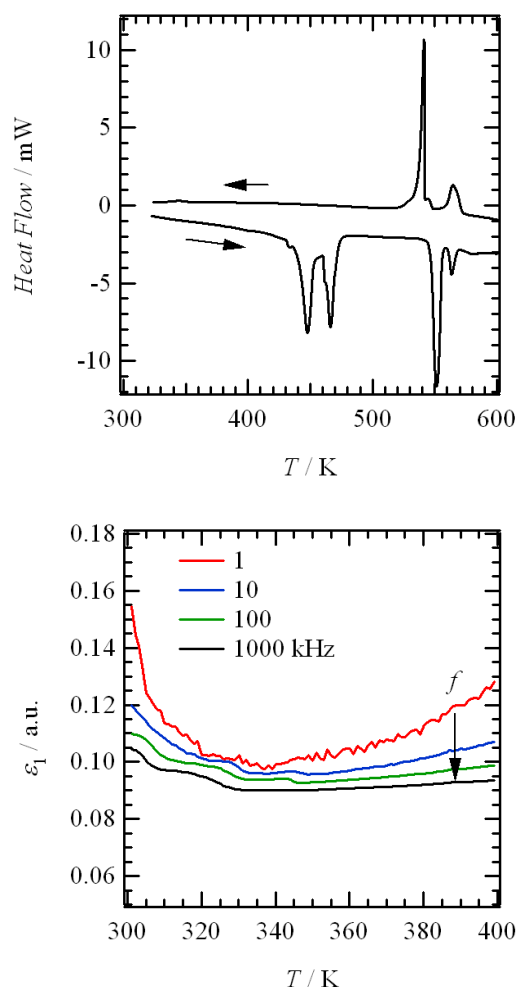


図 3 $(\text{Na}^+)(m\text{-CH}_3\text{OPhCOO}^-)$ キャスト膜の誘電率の温度 (T)—周波数 (f) 依存性。