



研究ノート

エントロピーリザーバー：長いアルキル鎖のかわった役割

齋藤 一 弥*

Molecular Entropy Reservoir : A Novel Function of Long Alkyl Chains

Key Words : entropy reservoir, alkyl chain, phase transition

1. はじめに

「エントロピーを溜める」といえばまっ先に蓄熱材量が思い浮かぶ。そこでは省エネルギーを目指して、廃棄物である「熱」を溜めて後にそれを利用するのであって、まさにエントロピーリザーバーといえる。ただし、熱力学第二法則によって系全体のエントロピーは単調に増加するから、「エントロピーを溜める・使う」というのも、あくまで全体系の内

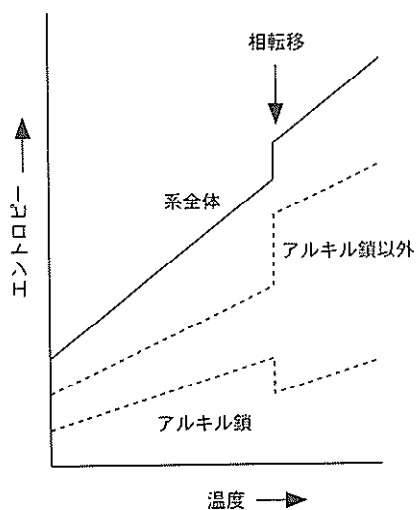


図1. ミクロなエントロピーリザーバーの模式図。アルキル鎖に貯えられていたエントロピーが相転移で他の部分に移る。

部の部分系に注目した話である。一方、これから紹介するのも、部分系に注目した話だが、その規模は「実用性」とは程遠いミクロな分子構造のレベルの話である。この場合、上記の蓄熱の場合のように系内に温度分布を作るのは容易ではないので、違う方法でエントロピーを利用することになる。エントロピーは、系(全体)の熱力学的安定性の要請によって、温度の単調な増加関数でなければならない。したがって、系内の温度が一様な場合にはどこかに溜めたエントロピーを好きなようにとり出すわけにはいかない。だから、ここで考えるエントロピーリザーバーは、系内の「どこか」に溜めたエントロピーが「ある事件」において他の部分に移る、というものである(図1)。実際には「どこか」は長いアルキル鎖で、「事件」は相転移である^[1]。

2. アルキル鎖

アルキル鎖というのは化学式で書けば $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ であって(図2), n が適当に大きいものをいう。どの程度大きければ良いかについての共通のコンセン

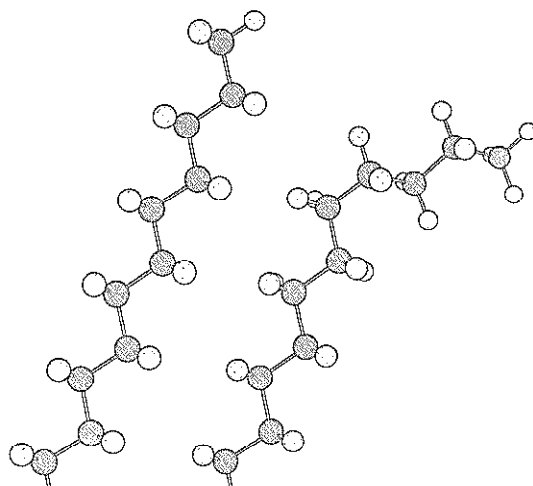


図2. アルキル鎖($n=10$). 左が最安定のオールトランス配座, 右は別の配座の例。



* Kazuya SAITO
1959年3月生
1986年大阪大学大学院・理学研究科・無機及び物理化学専攻・博士後期課程修了
現在, 大阪大学大学院・理学研究科・分子熱力学研究センター, 助教授, 理学博士, 物性物理化学
TEL 06-6850-5525
FAX 06-6850-5526
E-Mail kazuya@chem.sci.osaka-u.ac.jp

サスはない。さて、このアルキル鎖は(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鎖を持つ分子を考えることができる。実際、液晶など多くの機能性有機化合物の分子にはしばしば長いアルキル鎖が含まれている。分子設計上は、こうしたアルキル鎖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想定されていることが多い。ただし、次節で述べるようにアルキル鎖はたくさんの配座を持つので、立体的に決まった距離に原子団を固定するには困難もある。

3. アルキル鎖のエントロピー貯蔵能力

アルキル鎖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蔵することができる。これは前節で述べた「形が定まらない」ということの(統計)熱力学的表現である。実際、アルカンの融解エントロピーをもとにその貯蔵能力を見積ると $10.3 \text{ J K}^{-1}(\text{mol of CH}_2)^{-1}$ 程度である。ボルツマンの式($S = k_B \ln W$, W : 系の微視的状態数)によると、メチレン基(-CH₂-)が一つあると、アルキル鎖の可能な状態が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が $35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度であることと比較すると、アルキル鎖のエントロピー貯蔵能力の大きさが良くわかる。

4. エントロピーリザーバーの実例

エントロピーは相加性(示量性)を持っているから、異なる鎖長の化合物が同じ相転移を起こすなら、相転移エントロピーの鎖長依存性を解析することによって、その相転移におけるアルキル鎖のエントロピーの増減を定量的に知ることができる^[2]。つまり、アルキル鎖が長くなって相転移エントロピーが大きくなるならアルキル鎖のエントロピーもその相転移の前後で大きくなっていることになる。ある種の液晶化合物でこうした解析を行ったところ^[3,4]、アルキル鎖とそれ以外(分子コア)のエントロピー変化が逆符号を持つことが分かった(図3)。ここでBABHはANBCより短いアルキル鎖を持ち、全エントロピー変化が負となるのでキュービック相がスメクチックC相より低温側に存在する。キュービック→スメクチックC相転移に際しアルキル鎖に貯えられたエン

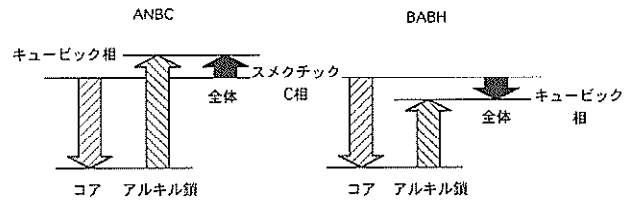


図3. 液晶化合物(ANBCとBABH)におけるエントロピー関係。

トロピーがコアに移動していて、アルキル鎖はエントロピーリザーバーとして働いている。一方、ANBCではアルキル鎖が長いので全エントロピーが正になり、キュービック相がスメクチックC相より高温側に現れる。アルキル鎖に貯えたエントロピーの大小によって相関係の逆転が引き起こされていることになる。

アルキル鎖長依存性の解析ではなく、相転移エントロピーの大きさを定量的に解析してエントロピーリザーバーを見つけた例もある^[5]。M₂(RCS₂)₄I (R: アルキル基)と表されるMMX型錯体は一次元電子系のモデル物質として最近注目を集めている(図4の挿入図参照)。私達も電子状態と分子運動に注目して研究を始めた。R = C₄H₉(ブチル基)の場合、X線構造解析の結果によれば、低温では乱れは見られないが、室温では一部(実際には1/3)のブチル基に配向の乱れがあるという^[6]。213.5Kの相転移エントロピーはこの構造の乱れと良く対応した大きさである。さて、この物質は323.5Kでも相転移を起こし(図4)、構造解析の結果によれば、高温ではブ

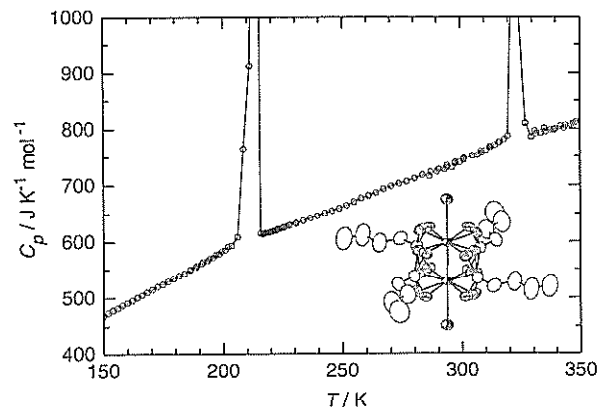


図4. Pt₂(n-BuCS₂)₄Iの熱容量。相転移による二つの熱異常がある。挿入図は高温相(350K)の分子構造^[7]。-Pt-Pt-I-で形成される一次元鎖に配位子が配位している。ブチル基に乱れはないがPt-Ptに配位する-S-C-S-が一次元鎖に対して左右に乱雑にねじれている(乱れている)。

チル基の乱れが解消し、CS₂部分のMMXねじれに関する乱れが発生する^[7]。この相転移のエントロピー (7.5 J K⁻¹ mol⁻¹) は、CS₂部分の乱れに必要なエントロピー (23.0 J K⁻¹ mol⁻¹) の内、15.4 J K⁻¹ mol⁻¹ は室温でブチル基に貯えられたエントロピーを使い、足りない分だけを転移エントロピーとして外部から補給すると考えるとつじつまがあう (23.0 - 15.4 = 7.6 ≈ 7.5)^[5]。ここでもブチル基というアルキル鎖がエントロピーリザーバーとして働いている。同様のエントロピー移動はR = C₃H₇ および R = C₅H₁₁ でも起こることが確認できている。

5. 終わりに

本稿で紹介した二種類の化合物群には長いアルキル鎖を持つこと以外に共通点はない。この点でアルキル鎖に貯えられたエントロピーが他の部分に移動するという現象、言い換えればアルキル鎖がエントロピーリザーバーとして一旦貯えたエントロピーを相転移において吐き出すという現象はかなり普遍的と予想される。とくに上述の液晶のように温度変化に対して現れる相系列を逆転させるとなると、基礎的な物性熱力学の観点から興味深いだけでなく、機

能性発現温度の制御の観点から今後の物質設計においても考慮に値すると思われる。

参 考 文 献

- [1] M. Sorai and K. Saito, *Chem. Rec.*, in press.
- [2] K. Saito, M. Ikeda and M. Sorai, *J. Therm. Anal. Calor.*, in press (2002).
- [3] A. Sato, Y. Yamamura, K. Saito and M. Sorai, *Liq. Cryst.*, 26, 1185 (1999).
- [4] K. Saito, T. Shinbara, T. Nakamoto, S. Kutsumizu, S. Yano and M. Sorai, *Phys. Rev. E*, 65, 031719 (2002).
- [5] S. Ikeuchi, K. Saito, Y. Nakazawa, A. Sato, M. Mitsumi, K. Toriumi and M. Sorai, *Phys. Rev. B*, 66, 115110 (2002).
- [6] M. Mitsumi, K. Kitamura, A. I. Morinaga, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, Y. Iso, H. Kitagawa and T. Mitani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2767 (2002).
- [7] M. Mitsumi, Y. Ozawa and K. Toriumi, submitted to *Inorg. Chem. Commun.*

