

2R08

12-ヒドロキシオクタデカン酸のコレスティック相

(お茶女大理) ○堀 佳世子・立花 太郎

Twisted Mesophases of 12-Hydroxyoctadecanoic Acid.
 Kayako Hori and Taro Tachibana,
 Department of Chemistry, Ochanomizu University,
 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo, 112.

光学的にコレステリック相の特徴を示すリオトロピック液晶相は、従来ポリ(アミノ)酸エステル(例, PBG)その他の高分子濃厚溶液から生成することが知られていたが、近年低分子会合体において同様な相の生成が報告された。その一つは坂本らの見出した光学活性 N-Lauroyl-L-Glutamic Acid-有機溶媒の膨潤ゲル系¹⁾であり、他の一つは我々の見出した光学活性 12-Hydroxyoctadecanoic Acid (12HOA)-有機溶媒からなる熱可逆性でシキソトロピックなゼリー状態である²⁾。このゼリーを乾燥して作った固体膜はまた PBG や PMG の固体膜と同様にコレステリック相に特徴的な光学的性質、(1)顕微鏡像、(2)分子不斉を反映した高次構造にもとづく CD、(3)同様な原因による ICD を示した。しかし以下の実験結果が示すように 12HOA の固体膜は(それゆえゼリーも)他の系のような chiral nematic な系ではなく新しい chiral な中間相である。

I. 示差走査熱量測定 (DSC)

結晶では、その昇温過程において融解のピークをひとつ与えるだけであるが、固体膜では図1に示すように複雑な昇温曲線を与え、各ピークの ΔH は昇温速度 R に著しく依存した(図2)。 ΔH と R の関係から次のことがいえる。

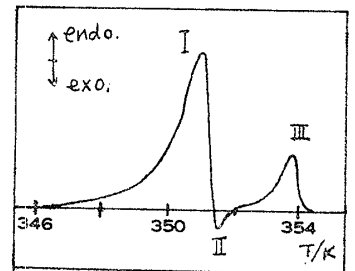
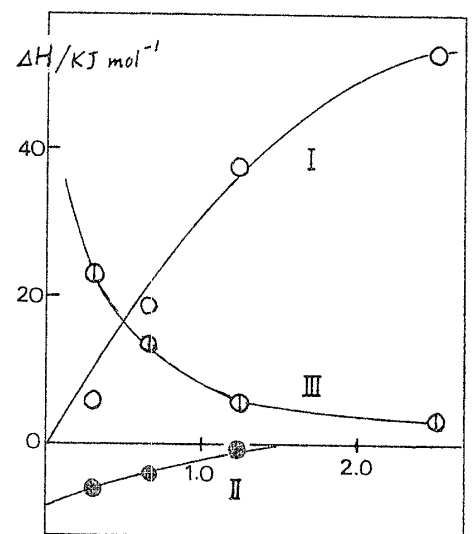
(1) $R \rightarrow 0$ における外挿から、無限にゆっくり昇温した場合には I の吸熱ピークが生ぜず、II の発熱、III の吸熱ピークのみになると予想され、この場合には固体膜は直接より安定な状態に転移(安定化エネルギー約 10 kJ mol^{-1})したので融解する。

(2) 速く昇温するとピーク II が生ぜず、I と III の ΔH の和は 57.9 kJ mol^{-1} であって結晶の融解熱 55.6 kJ mol^{-1} とほぼ等しく、融解過程が2段階に分れたと考えられる。

赤外吸収の温度変化からは、I のピークの温度 (351 K) で既に CH_2 鎖の progressive band の融解が観測されピーク I で鎖部分、III で他の部分が融解すると考えられる。351 K で処理した固体膜は CD を再現しない。

II. X線回折(図3)

ほり かやこ・たちばな たらう

図1. $R = 1.25 \text{ K min}^{-1}$ 図2. $R / \text{K min}^{-1}$

固体膜を基板からはがして粉末にした試料の回折線は結晶粉末に比べてブロードであるが、パターンはよく似ている。351 Kで熱処理したのち室温にもどした固体膜では、ピークがシャープになると同時に長面間隔が分裂し、351 Kですでに鎖の融解がおこなっていることを支持した。上記の固体膜の相転移機構および結晶類似のX線回折パターンから、固体膜は、結晶と大差ない構造を保持しつつ高次の不斉構造が導入された一つの中相と考えられる。

一方、基板上でゼリーから作った固体膜そのままをX線回折させると粉末で見られた $d=4.55 \text{ \AA}$ のピークが消失し、基板中の固体膜にある配向構造が存在していることが示された。

III. CD

基板中の固体膜の配向状態を調べるためにCDの入射角依存性を調べた。ゼリーにおいてはCDのピーク位置および強度(角度変化による厚さの変化に対して補正済み)に入射角依存性はなくゼリーではその構造単位が無秩序に配向している。一方、固体膜では図4に示すように、強度、ピーク位置ともに著しい入射角依存性を示した。直角入射においてCD強度が最も強いことから、この方向に不斉高次構造のらせん軸がpreferred orientationをしていると考えられる。ピーク位置は斜めの入射に対しては長波長側にずれており、これは通常のコレステリック(twisted nematic)液晶における挙動とは逆である。Twisted mesophaseとしてはこれまでにnematic型とsmectic型が知られているが両者の光学的性質の差異が斜めの入射に対してあらわれることがBernemanの計算によって導き出されている³⁾。今回の結果から固体膜の不斉構造がnematic型でないことは明らかであるが、smectic型に帰せられるか否かは現在検討中である。

12HOAはポリ(アミノ)酸エステルと同様、種々の溶媒かららせん状繊維を析出しそのらせんの向きは分子の不斉によってきまるので、この酸のゼリーおよび固体膜に存在する不斉高次構造とらせん状析出物との関係は興味ある問題である。両者のらせんの向きに關しては次の通りである。

液晶らせん(CD) 析出した繊維のらせん(電顕)
 D-PMG 左⁴⁾(12ジクロロエタン) 右
 D-12HOA 右 左

この関係の一般性については他の例がないので明らかではない。

文献 1) J. Am. Chem. Soc., in the press. 2) 第三回液晶討論会(1977)
 3) Mol. Cryst. Liq. Cryst., 23, 175(1973) 4) Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 2583(1973)

