

## 2B16

## キラルな液晶相をもつゼリー状態の存在

(お茶の水女子大 理) 立花太郎 ○森 朋子

Gelatinous Mesophases with Chirality

By T.Tachibana &amp; T.Mori

Department of Chemistry, Ochanomizu University, Tokyo 112

光学活性長鎖脂肪酸D-12ヒドロキシステアリン酸( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\overset{\ast}{\text{C}}(\text{HOH})(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ )の非極性溶媒への溶液はある限界濃度以上で半透明のゼリー状態のゲルとなって固化する。このゲルはある臨界温度で融解と固化を示す。例. 1%  $\text{CCl}_4$  溶液 融解温度  $36.5^\circ\text{C}$  固化温度  $28.9^\circ\text{C}$  溶液の固化と同時に水素結合にもとづく赤外吸収  $\nu_{\text{OH}} = 3190\text{cm}^{-1}, 3290\text{cm}^{-1}$  の強度が急激に増加することから固化の原因は分子間水素結合の形成にもとづくものと結論される。またゼリーの固化は発熱、融解は吸熱過程であった。一方D酸はゼリーをつくらず結晶化する。

ゼリーの薄層は偏光顕微鏡(クロスニコル)下で複屈折性を示すと同時にリオトロピック液晶にしばしば見られる Schlieren 状ないしは球晶状の組織(texture)を現わした。球晶の複屈折は“負”であった。この観察はゼリーが液晶に近い mesophase であることを示している。

ゼリーは分子の吸収と関係ない波長領域に分子の不斉を反映した再現性のよいCDスペクトルを示した(図1, 符号はD酸で負, L酸で正)。二つの事実から分子の不斉にもとづく高次の不斉構造の存在を示している。また共存する色素の吸収波長領域に誘起CD(ICC)を観測することができた。

これらの挙動をPMG, PBGの $\text{CHCl}_3$ 溶液およびそれより作られた固体膜のコレステリック相と比較すると類似の点も少ない。ゼリーから溶媒を急速に除くとねじれた繊維が残る(電子顕微鏡観察)。同様の事実としてPMGも鏡像体のみがねじれた繊維を溶液から析出するが、この固体膜および溶液はrod system (middle相)からなるコレステリック構造を有することが知られている。一方D酸のゼリー系ではこれとの相異点もいくつか見いだされた。

D酸の $\text{CCl}_4$ 溶液の少量をガラス板上で固化し乾燥すると半透明の固体膜が得られた。この膜はD酸の結晶ではなく、D酸のゼリーと同様の液晶状のキラルな高次構造を持つことを次の実験事実から推定した。

たちばなたろう もりともこ

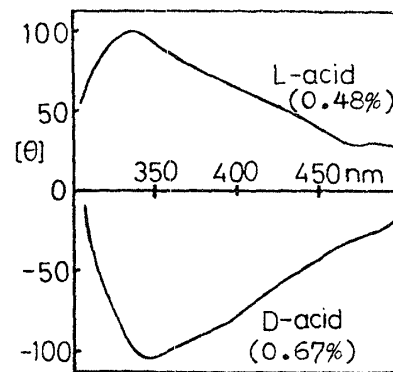


図1 12OHSt.- $\text{CCl}_4$ 系ゼリーのCDスペクトル(室温)

(a) 偏光顕微鏡像(クロスニコル)はゼリーのそれと同様である(図2)。Schlieren状組織や球晶状組織も見られ、球晶内の複屈折は負であってゼリーのときと同様であった。

(b) 固体膜はCDスペクトルを示し、その $\lambda_{\text{max}}$ は250~260 nmでゼリーより短波長側にある。符号も負でゼリーのときと同様である。アクリジンオレンジ、アントラセンの共存によるECDも観測された。

(c) X線回折と赤外吸収。X線回折の結果固体膜では明瞭なピークが得られた。ゼリーのX線回折が不明瞭なので固体膜と比較できなかったが、結晶と固体膜を比較するとどちらも $d=44.2\text{\AA}$ に脂肪鎖の長面間隔によるピークが現われ、固体膜では結晶に現われていた $d=4.55\text{\AA}$ のピークは消失した。IR測定の結果固体膜とゼリーとは水素結合にもとづく吸収において共通の特徴を示し結晶においても同様の波数に吸収を示した。

(d) 示差走査熱量測定(DSC)によって図3の結果が得られた。昇温曲線は三つのピーク(I, II, III)を現らし、I(348.7K)は吸熱、II(350.5K)は小さな発熱、III(352.1K)は吸熱でこの物質の融点にあたる。いったん冷却後再び昇温すると、351.8Kでのみ吸熱を示し、I, IIのピークは再現しなかった。固体膜は明らかに結晶とは異なる相にあることが示された。Iは液晶の相転移、IIは化学変化の可能性は少なくむしろ組織がいったんこわれてこれが再結晶するときの発熱ピークと解釈される。

(e) 昇温偏光像。示差走査熱量ピークに対応する領域での偏光顕微鏡観察の結果、348.4 Kで組織がやや不明瞭となりかわって針状結晶が見えてきた。温度上昇に伴い組織が減少し全体が針状結晶だけとなり、350.6 Kでこの針状結晶の融解が見られた。降温観察では、349.0 Kで針状結晶が析出し、その後は昇温降温をくり返しても組織は現われなかった。またCD測定でもスペクトルは得られなかった。それ故に(d)(e)の結果からゼリーや固体膜で組織を現わす構造がCDスペクトルの原因となっていることは明らかである。

上記の(a)~(e)の結果を総合して、ゼリー状液晶と同じ構造の固体状態が存在することがわかった。

一般にキラリティをもつ液晶構造には、chiral nematic (cholesteric) と chiral smectic の二つが現在知られており、PMGの液晶系は前者に属している。D酸のゼリーおよび固体膜においてはPMG系との類似点も少なくないが上のような実験結果特に結晶と固体膜とのX線回折の比較から、ゼリーおよび固体膜の構造は、近距離秩序では結晶内の分子配列と大差がないと思われる。結晶は二次元的な層状配列のくり返しと考えられるので、結晶内と同様な lamellar system にねじれを生じた chiral smectic であろうと推論される。しかし詳細についてはなお研究中である。

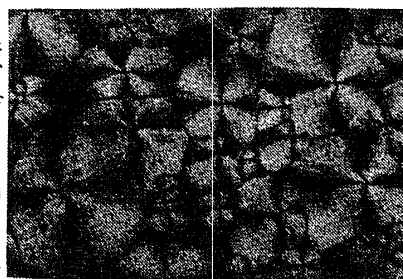
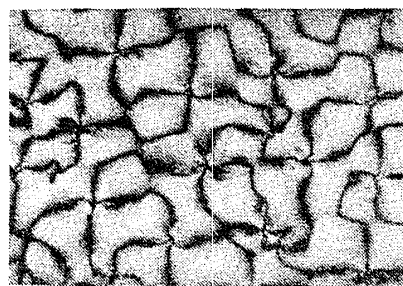


図2 固体膜の顕微鏡写真(クロスニコル)  
上: Schlieren組織 下: 球晶組織

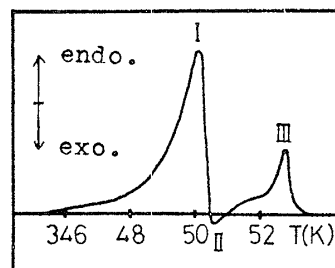


図3 示差走査熱量測定昇温曲線