

コレステロール誘導体/鎖状アミンから成るイオン錯体の相挙動および液晶ガラスのエンタルピー緩和特性

杉村 和紀^{*1}・津田 紘一^{*1}・荒川 洋行^{*1}・清家 京介^{*1}・宮下 美晴^{*2}・寺本 好邦^{*1,†}・西尾 嘉之^{*1}

^{*1} 京都大学大学院農学研究科森林科学専攻（〒606-8502 京都市左京区北白川追分町）

^{*2} 茨城工業高等専門学校物質工学科（〒312-8508 ひたちなか市中根 866）

[†] 現所属機関・所在地：岐阜大学応用生物科学部応用生命科学課程（〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1）

要旨 カルボン酸モノコレステリル（フタレート CHP, サクシネート CHS）と鎖状アミン（ C_n -amine, $n = 4-18$ ）から成るイオン錯体（CHP/ C_n -amine, CHS/ C_n -amine）とそれらの混合試料（コレステリル 1 種と 2 種の C_n -amine から成る鎖長分布型、ならびに 2 種のコレステリルと 1 種の C_n -amine との連結基混在型）について、サーモトロピック液晶性と液晶ガラスのエンタルピー緩和挙動を調査した。対象試料のほとんどは液晶性を有し、結晶化することなく液晶ガラスを形成した。長鎖 C_n -amine ($n \geq 10$) との錯形成ではコレステリル単独体よりも高秩序な液晶相となり、アルキル鎖長 n の低下とともに漸次その秩序性は低下した。混合試料は全て単一のガラス転移と液晶-等方相転移を示し、相分離のない均一な分子凝集構造をとることが示された。さらに、Kohlrausch-Williams-Watts 式によるエンタルピー緩和解析から、分子配列様式の秩序低下に伴って緩和時間の分布が広がる傾向が明らかとなった。分子量分布を有する混合試料では緩和の均一性は低下し、その効果は鎖長分布型でより顕著であった。

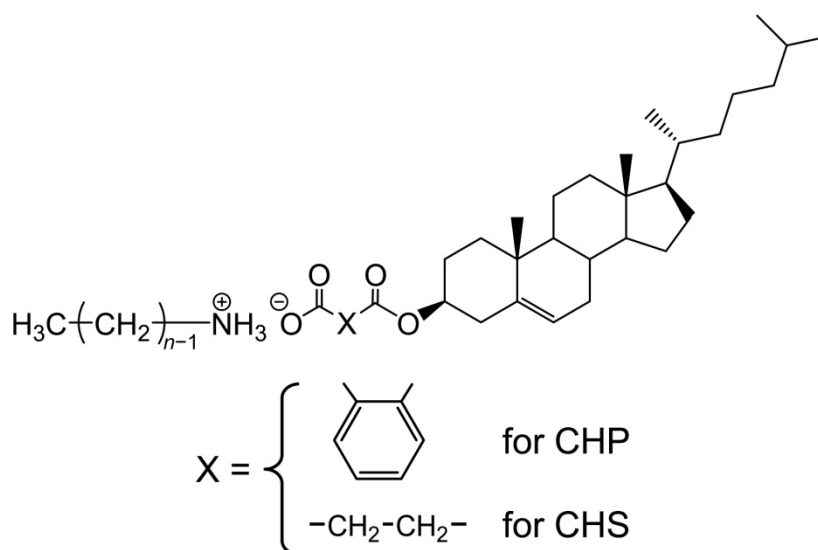
1 緒言

コレステロール (Ch) 誘導体は、平板状のバルキーな疎水性ステロイド環（少し振れて分子キラリティーを有する¹⁾）を骨格にもち、液晶性やオルガノゲル形成能を有する^{2)~4)}。周知のように、初めて発見された液晶形成分子は安息香酸コレステリルであり⁵⁾、“コレステリック液晶”の名の由来となった。Ch の各種エーテル・エステル誘導体^{2),6),7)}や Ch メソゲンを側鎖に導入した高分子^{8),9)}が示すサーモトロピック液晶挙動について、数多くの研究が報告されている。

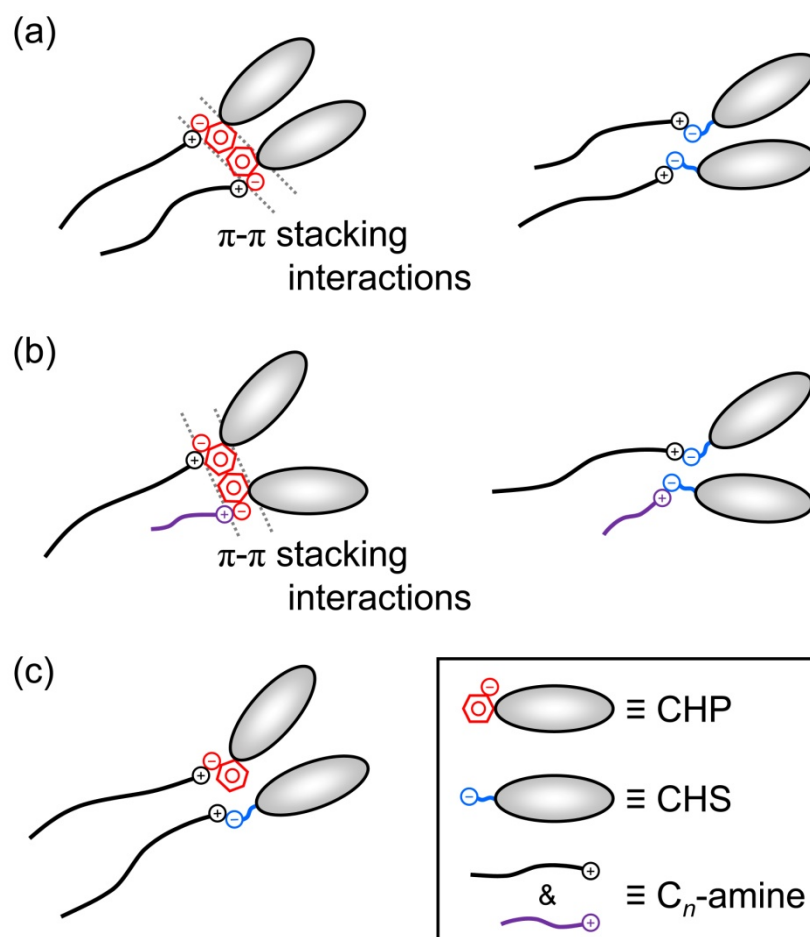
筆者らはこれまで、分子末端にイオン性官能基を配した Ch 誘導体を主対象に、コレステリル基同士の会合性や他分子との静電的相互作用などによって新しい特性や機能を発現する“複合型組織構造体”のコンポーネントとして発展させる意図から、分子間相互作用と熱・光学物性の観測を中心に幾つかの基礎研究を行ってきた^{10)~12)}。一連の研究の中で、オルト(o)-フタル酸モノコレステリル (CHP) ならびにコハク酸モノコレステリル (CHS) が長鎖脂肪族モノアミン (C_n -amine, 炭素数 $n = 12-18$) と 1:1 の錯塩型コンプレックス (Figure 1) を形成し、メソゲンであるコレステリル基に柔軟なアルキル鎖が連結された tadpole 型分子となることで、広い温度範囲に渡ってコレステリックまたはスメクチックの液晶相を発現すること、さらに、急冷せずとも容易に液晶相が凍結されたガラス状態をとることを見出している¹⁰⁾。その後、単一かつ中分子量 (≤ 800) の CHP/ C_n -amine ($n = 12-18$)

の液晶ガラスについてエンタルピー緩和測定を行い，Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 型の伸張指数関数を用いて解析したところ，一般の高分子アモルファスガラス（分子量分布あり）と比較して緩和時間の分布が極端に狭くなること等を見出した^{11),12)}。

以上の研究背景のもと，本研究ではまず，両コレステリルエステル（CHP，CHS）と短鎖 C_n -amine ($n = 4-10$) とのモノ錯体（CHP/ C_n -amine ならびに CHS/ C_n -amine, Figure 2a）に関してデータを補完し，メソゲンコア-テイル間の連結部構造およびアルキルアミン鎖長（ C_n ）がイオン性錯体のサーモトロピック液晶性に及ぼす影響を比較検討した．続いて，Ch 誘導体 1 種と 2 種の C_n -amine から成る鎖長分布型ペア（Ch 誘導体/ (C_m, C_n) -amine, $m \neq n$, Figure 2b）ならびに Ch 誘導体 2 種と 1 種の C_n -amine から成る連結基混在型ペア（(CHP,CHS)/ C_n -amine, Figure 2c）の 2 タイプの混合錯体を対象に相転移スキームを整理することで，異なるモノ錯体の混合により生じる分子量分布がサーモトロピック液晶挙動に及ぼす影響等について考察した．さらに，これら液晶ガラスのエンタルピー緩和挙動を解析し，構造緩和特性に及ぼす液晶ガラスの分子凝集様式（秩序性）ならびに鎖長分布や連結基の混在効果を評価した．



<< **Figure 1.** Chemical structure of 1:1 ionic complexes composed of a cholesterol derivative/aliphatic amine (C_n -amine) pair. >>



<< **Figure 2.** Schematic representations of molecular structures for (a) mono-complexes (CHP/ C_n -amine and CHS/ C_n -amine) and mixed complexes of (b) one cholesterol derivative and two C_n -amines (CHP/(C_m, C_n)-amine and CHS/(C_m, C_n)-amine) and of (c) two cholesterol derivatives and one C_n -amine ((CHP,CHS)/ C_n -amine). >>

2 実験

2.1 試料・試薬

CHP ならびに CHS は東京化成工業（株）より購入し，エタノールに溶解させて熱時ろ過した後，再結晶を行って精製した． C_n -amine ($n = 4-18$ ，東京化成工業（株）製）は，特に精製することなく実験に供した．

2.2 イオン錯体の調製

Ch 誘導体および C_n -amine の 1 wt%エタノール溶液を，官能基のモル比 ($-\text{COOH}:-\text{NH}_2$) が 1:1 となるよう混合した．得られた混合溶液をガラスシャーレ上に流延してドラフト内で風乾し，さらに 40°C で 2 日間真空乾燥させて，各モノ錯体試料 (Figure 2a) を得た．

1 種の Ch 誘導体と鎖長の異なる 2 種の C_n -amine から成る鎖長分布型混合錯体 (Ch 誘導

体/(C_m,C_n)-amine, $m \neq n$, Figure 2b) は, C_m-amine/C_n-amine の等モル混合溶液に CHP ある
いは CHS のエタノール溶液を-COOH と-NH₂ の総モル比が 1:1 となるよう混合・キャスト
して調製した. Ch 誘導体 2 種と 1 種の C_n-amine との連結基混在型錯体((CHP,CHS)/C_n-amine,
Figure 2c) は, CHP/CHS の等モル混合溶液に C_n-amine 溶液を-COOH:-NH₂ = 1:1 (総モル比)
となるよう混合後, キャストして調製した.

2.3 機器測定

FT-IR 測定は (株) 島津製作所製島津フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-8600PC を用い
て, 分解能 4 cm⁻¹, 積算回数 100 回の条件で行った. 各試料は KBr 粉末と粉碎混合後, 錠
剤に成形し, 透過法にてスペクトルを測定した.

偏光顕微鏡 (POM) 観察はオリンパス (株) 製高級システム顕微鏡 BX-60, および加熱
炉としてメトラー・トレド (株) 製ホットステージ FP82HT/FP90 を用いて行った. スライ
ドガラスとカバーガラスで挟んだ各錯体試料を, まずクロスニコル下で暗視野となる温度
+5°C まで昇温して熱履歴を消去し, 続く室温までの降温過程 (cooling) と, その後の再昇
温過程 (2nd heating) で試料の光学異方性を評価した. なお, 昇温速度と降温速度は, そ
れぞれ 10°C/min と 20°C/min に設定した.

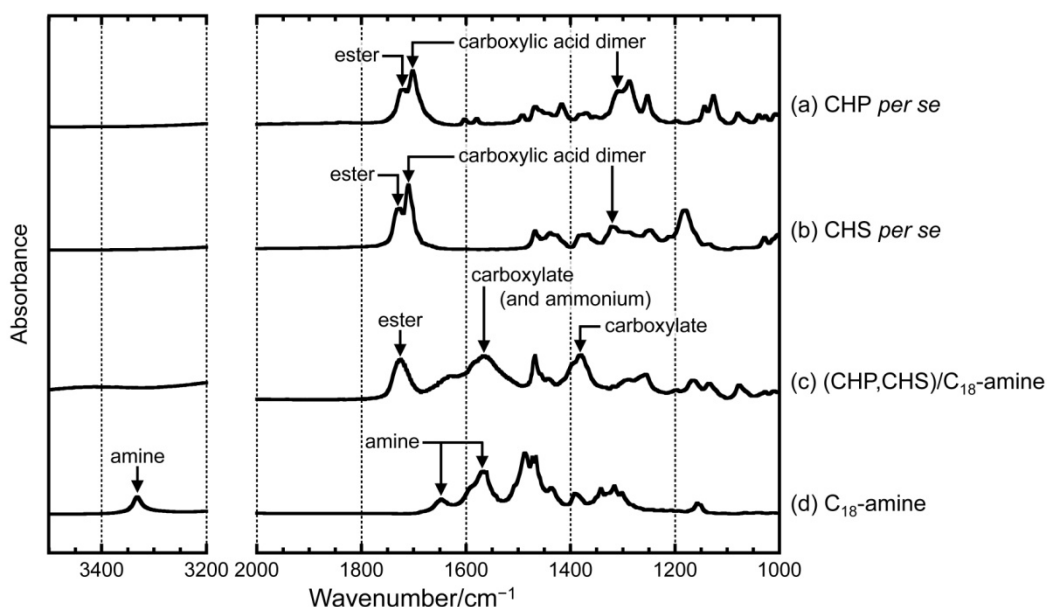
DSC 熱分析にはセイコーインスツルメンツ (株) 製 DSC6200/EXSTAR6000 (インジウム
により温度と熱量を校正) を使用し, 昇温速度 10°C/min ならびに降温速度 20°C/min の条
件でサーモグラムを得た. 相転移スキームの解析では, アルミニウム製密閉パンに封入し
た各試料 (約 5 mg) を POM 観察時と同じ温度まで昇温した (1st heating) 後, -60°C まで
降温し (cooling), 再び昇温して (2nd heating) 測定を行った. なお, 各試料の T_g はエン
タルピー変換法 (Richardson らの方法)^{13),14)}により決定した.

DSC によるエンタルピー緩和測定は, 既報¹¹⁾と同様の手順で行った. まず 1st heating に
て熱履歴を消去した後, -60°C まで冷却してガラス状態とした. 続いて, 各試料の T_g+50°C
まで昇温して液晶状態 (または等方性融体) とし, 所定の aging 温度 T_a (<T_g) まで冷却し
て任意の時間 t_a において, DSC 炉内 (t_a≤2 h) または恒温水槽内 (t_a>2 h) で熱処理した.
その後, -60°C まで急冷 (約 50°C/min) して緩和後のガラス構造を凍結した後に再昇温し,
ガラス転移シグナルの onset 直後に生じる吸熱ピークを緩和エンタルピー (ΔH) として読
み取った.

3 結果・考察

3.1 Ch 誘導体/ C_n -amine から成るイオン性錯体の形成確認

Figure 3 に、CHP, CHS, C_{18} -amine, および(CHP,CHS)/ C_{18} -amine 混合錯体について得られた FT-IR スペクトルを示す. CHP ならびに CHS 単独体 (Figure 3a および b) では, エステル結合の C=O 伸縮振動 ($\sim 1715\text{ cm}^{-1}$) とカルボン酸二量体の C=O 伸縮振動 ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) および C-O 伸縮振動 ($\sim 1320\text{ cm}^{-1}$) が観られたのに対し, 錯体試料 (Figure 3c) ではエステルの吸収バンドのみとなっている. また, C_{18} -amine (Figure 3d) に観られるアミノ基の N-H 伸縮振動 (3338 cm^{-1}) が錯体では消失しており, 新たに $1553, 1384\text{ cm}^{-1}$ にカルボキシラートの C-O 伸縮振動バンドが出現した. なお, 1560 cm^{-1} 付近にはアンモニウムの N-H 変角振動バンドも重複して出現していると考えられる. 以上の結果より, (CHP,CHS)/ C_{18} -amine 試料内において Ch 誘導体のカルボキシル基と C_{18} -amine のアミノ基との間で 1:1 型の錯形成が生じていることが確認できた. 他の試料についても同様の結果が得られており, Ch 誘導体種や C_n -amine のアルキル鎖長, ならびにそれらの混在に関わらず, Ch とアミンとの 1:1 錯体が形成されることを確認している.

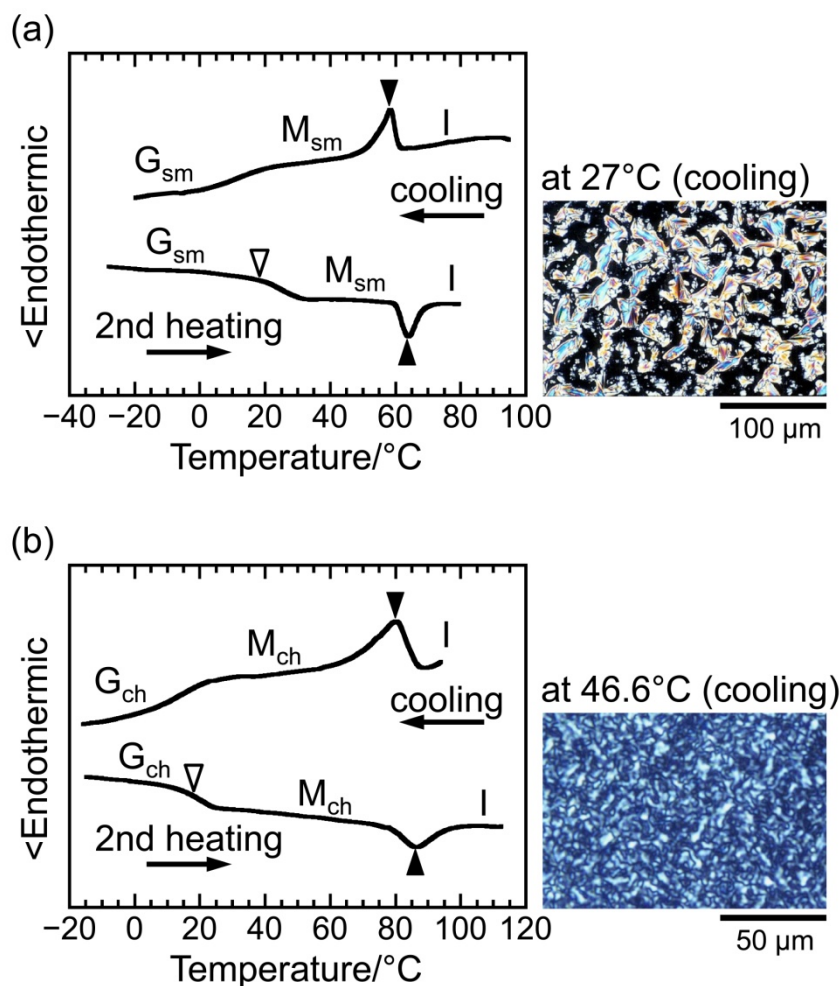


<< **Figure 3.** FT-IR spectra of (a) CHP *per se*, (b) CHS *per se*, (c) (CHP,CHS)/ C_{18} -amine, and (d) C_{18} -amine. >>

3.2 Ch 誘導体/ C_n -amine 錯体の熱相転移スキーム

Figure 4 に、CHP/ C_{10} -amine モノ錯体 (スメクチック液晶を発現) ならびに鎖長分布型ペアの CHP/(C_{10} , C_{18})-amine 混合錯体 (コレステリック液晶を発現) について得られた DSC

サーモグラムを，cooling 過程で観察された POM 像とともに例示する．Table 1 には，各種 Ch 誘導体/ C_n -amine 錯体系の相転移挙動を，既報^{10)~12)}のデータとともにまとめた．なお，as-prepared の錯体試料は溶液結晶化物として得られるため，いずれも 1st heating で一旦等方化した後の降升温過程にて相転移挙動を評価した．



<< **Figure 4.** DSC thermograms and POM images of (a) CHP/ C_{10} -amine and (b) CHP/(C_{10} , C_{18})-amine. The thermograms were all recorded after isotropization of each sample by the 1st heating, and POM images were captured at a given temperature in the cooling process. White and black triangles indicate the temperatures of T_g (determined by a universal method proposed by Richardson et al.^{13),14)} and $T_{M \rightleftharpoons I}$ (mesophase–isotropic liquid transition temperature), respectively. Abbreviations: G, glass; M, mesophase; I, isotropic liquid; sm, smectic; ch, cholesteric. >>

Table 1. Phase transition schemes observed for cholesterol derivatives and their complexes with

aliphatic amines

Sample	Phase transition pattern ^{b)}	T_g (°C) ^{d)}	$T_{M \rightleftharpoons I}$ (°C) ^{d)}	$\Delta H_{M \rightleftharpoons I}$ (kJ/mol) ^{d)}
CHP <i>per se</i> ^{a)}	$G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch} \rightleftharpoons I$	25.8	91.4	3.32
CHP/C ₁₈ -amine ^{a)}	$G_{sm} \rightleftharpoons M_{sm} \rightleftharpoons I$	20.0	102	9.98
CHP/C ₁₆ -amine ^{a)}	$G_{sm} \rightleftharpoons M_{sm} \rightleftharpoons I$	19.0	106	6.91
CHP/C ₁₂ -amine ^{a)}	$G_{sm} \rightleftharpoons M_{sm} \rightleftharpoons I$	10.5	85.4	3.01
CHP/C ₁₀ -amine	$G_{sm} \rightleftharpoons M_{sm} \rightleftharpoons I$	18.7	63.9	1.92
CHP/C ₈ -amine	$G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch} \rightleftharpoons I$	15.6	41.0	1.47
CHP/C ₆ -amine	$G_a \rightleftharpoons I$	28.0	—	—
CHP/C ₄ -amine	(K ₁ → K ₂ → I / decomposition) ^{c)}	—	—	—
CHS <i>per se</i> ^{a)}	$ \begin{array}{ccc} & K & \xrightarrow{\quad} I \\ & \swarrow \quad \searrow & \\ & M_{ch} & \end{array} $	—	155 ^{e)}	~2.3 ^{e)}
CHS/C ₁₈ -amine ^{a)}	$G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch} \rightleftharpoons I$	0.0	125	4.34
CHS/C ₁₆ -amine ^{a)}	$G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch} \rightleftharpoons I$	3.8	123	4.86
CHS/C ₁₀ -amine	$G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch} \rightleftharpoons I$	10.8	93.4	1.22
CHS/C ₆ -amine	$ \begin{array}{c} G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch} \rightarrow K (+ M_{ch}) \rightarrow M_{ch} \rightarrow I \\ \uparrow \hspace{10em} \downarrow \\ \hspace{1.5em} \text{—————} \end{array} $	−1.7	128	1.20
CHP/(C ₁₀ ,C ₁₈)-amine	$G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch} \rightleftharpoons I$	18.5	86.3	3.65
CHP/(C ₆ ,C ₁₈)-amine	$G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch} \rightleftharpoons I$	30.7	82.2	2.51
CHS/(C ₁₀ ,C ₁₈)-amine	$G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch} \rightleftharpoons I$	−4.2	112	2.37
(CHP,CHS)/C ₁₈ -amine	$G_{sm} \rightleftharpoons M_{sm} \rightleftharpoons I$	15.3	119	8.22
(CHP,CHS)/C ₁₀ -amine	$G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch} \rightleftharpoons I$	22.7	80.6	2.47
(CHP,CHS)/C ₆ -amine	$G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch} \rightleftharpoons I$	28.3	86.4	1.22

^{a)} Quoted from Refs. 10~12. ^{b)} Estimated in the heating–cooling cycles, after the 1st heating. Notations: G, glass; M, mesophase; I, isotropic liquid; K, crystal; sm, smectic; ch, cholesteric; a, amorphous. ^{c)} Observed only in the 1st heating scan. ^{d)} Estimated in the 2nd heating scan. ^{e)} Estimated in the cooling scan.

CHP 単独体 ^{10),11)} は、約 167°C で初期の溶液結晶が融解して等方相 I へと転移する．続く cooling 過程で ~87°C にコレステリック液晶相 M_{ch} の形成による発熱ピークを示した後、結晶化することなく 30°C 付近で液晶ガラス化する．2nd heating では約 26°C でガラス転移して流動性液晶となり、~92°C で等方相に転移する．以後の降昇温過程では、 $I \rightleftharpoons M_{ch} \rightleftharpoons$ コレステリック液晶ガラス G_{ch} の相転移を繰り返す．

一方、CHS 単独体 ¹⁰⁾ はエナンチオトロピック液晶性の CHP とは異なり、等方性の熔融状態 ($\geq 180^\circ\text{C}$) からの cooling 過程においてのみ M_{ch} を発現する (モノトロピック液晶性)．

また、その発現温度域（約 155–145°C）は極めて狭く、直ぐに結晶化する。

3.2.1 Ch 誘導体/ C_n -amine モノ錯体（Ch 誘導体 1 種と C_n -amine 1 種とのペア）

CHP/ C_{10} -amine 錯体（Figure 4a）は、既報^{10),11)}の CHP/長鎖 C_n -amine 錯体（ $n = 12-18$ ）と同様、1st heating 後の降昇温サイクルで等方相 I $\rightleftharpoons$ スメクチック液晶相 M_{sm} （POM 下で Figure 4a 右の batonnet 組織が観察され、スメクチック A 相の可能性が高い） $\rightleftharpoons$ スメクチック液晶ガラス G_{sm} （スメクチック液晶相が凍結されたガラス状態）の転移スキームを繰り返した。長鎖 C_n -amine との錯形成により CHP のダイマー構造が解かれるとともに、柔軟なアルキル鎖が導入されて分子運動性が向上し、秩序性の高いスメクチック液晶が形成されたと考えられる。しかしながら、アルキル鎖長が短くなると分子の配列規則性と液晶形成能は低下し、CHP/ C_8 -amine 錯体は CHP 単独体と同様にコレステリック液晶を形成し、より短鎖の CHP/ C_6 -amine 錯体ではもはや液晶相を形成できず、低温域ではアモルファスガラス G_a を形成して $G_a \rightleftharpoons I$ のガラス転移のみを示した。CHP/ C_4 -amine 錯体は 1st heating において等方性液体 I への溶融と同時に分解が生じたため、以後の降昇温過程に供することはできなかった。

以上のような液晶形成能に対するアルキル鎖長 n の影響は、液晶相–等方相の転移エンタルピー（ $\Delta H_{M \rightleftharpoons I}$ ）からも定性的に確認できる。Table 1 に示すように、 $\Delta H_{M \rightleftharpoons I}$ 値は相構造とは独立に n の低下（18 $\rightarrow$ 8）とともに系統的に減少しており、同じスメクチック液晶（ $n = 10-18$ ）でもアルキル鎖が短くなるにつれて液晶構造中の分子配列の秩序性は低くなることが示唆された。また、より定量的な指標となる転移エントロピー $\Delta S_{M \rightleftharpoons I}$ ¹⁵⁾（ $\approx \Delta H_{M \rightleftharpoons I} / (T_{M \rightleftharpoons I} + 273)$ ）に変換した場合においても、同様の傾向が確認できている。

一方、CHS は C_{10} -amine との錯形成により、heating・cooling 両過程の広い温度域で液晶相（ M_{ch} ）を発現し、かつ T_g 以下の温度（ $< \sim 0^\circ\text{C}$ ）まで冷却されても CHS 単独体のように結晶化することなく、液晶構造が凍結されたコレステリック液晶ガラス G_{ch} を形成した（ $n = 12-18$ の CHS/長鎖 C_n -amine 系¹⁰⁾と同様の結果）。CHS/短鎖 C_6 -amine 錯体についても $G_{ch} \rightleftharpoons M_{ch}$ の相転移が確認されたが、heating 過程ではガラス転移後に冷結晶化ピーク（ $\sim 56^\circ\text{C}$ ）と結晶融解ピーク（ $\sim 94^\circ\text{C}$ ）が発現し、液晶–等方相転移までに結晶相（K）が発現した。アルキル鎖長が短く、CHS 単独体と同様に結晶を形成しやすくなったと考えられる。

また、CHS/ C_n -amine 系ではメソゲン（コレステリル基）とテイル（ C_n アルキル鎖）との連結基が柔軟なメチレン鎖であり、剛直な芳香環によって連結されている CHP 系錯体と比較して分子運動性は高い。そのため、CHS/長鎖 C_n -amine（ $n = 10-18$ ）錯体はより低い T_g

値 (0–10°C) をとり, 広い温度域で液晶相を形成することが示された (Table 1). しかしながら, CHS 系錯体の液晶構造は CHP 系で確認されたスメクチック構造ではなく, 相対的に配列秩序性の低いコレステリックであった. CHP/長鎖 C_n -amine ($n = 10$ –18) 錯体では, 連結基である芳香環の間に生じる π - π スタッキングが“くさび”として寄与するため (Figure 2a 参照), 秩序性の高い層状のスメクチック液晶構造を形成できたと考えられる.

3.2.2 Ch 誘導体/(C_m, C_n)-amine 錯体 (Ch 誘導体 1 種と C_n -amine 2 種との鎖長分布型ペア)

Ch 誘導体/(C_m, C_n)-amine ($m \neq n$) 混合錯体はいずれも単一のガラス転移ならびに液晶–等方相転移を示し, アルキル鎖長の異なるイオン錯体が相分離することなく混在し, 均一な分子凝集構造をとることが確認された. また, Ch 誘導体/(C_{10}, C_{18})-amine 錯体は, 構成モノ錯体の液晶相–等方相転移温度 ($T_{M \rightleftharpoons I}$) の間で相転移を示した (Table 1).

スメクチック液晶相 M_{sm} を発現するモノ錯体同士のブレンドである CHP/(C_{10}, C_{18})-amine (Figure 4b), ならびに M_{sm} とアモルファス相をそれぞれ発現するモノ錯体のブレンド体 CHP/(C_6, C_{18})-amine は, いずれもコレステリック液晶相 M_{ch} を形成した (POM 下で Figure 4b 右のような planar 組織を示す). 分子配列の規則性が高い M_{sm} を形成する CHP/ C_{18} -amine に, 鎖長の異なる C_n -amine ($n = 10, 6$) が混在することで分子凝集構造の秩序性が低下し, 液晶相は M_{ch} へと変化したと考えられる. 一方, コレステリック液晶を形成するモノ錯体同士の混合試料である CHS/(C_{10}, C_{18})-amine では, 同様のコレステリック液晶相 M_{ch} が発現した ($\Delta H_{M \rightleftharpoons I}$ 値は構成モノ錯体の両値のほぼ中間に位置している).

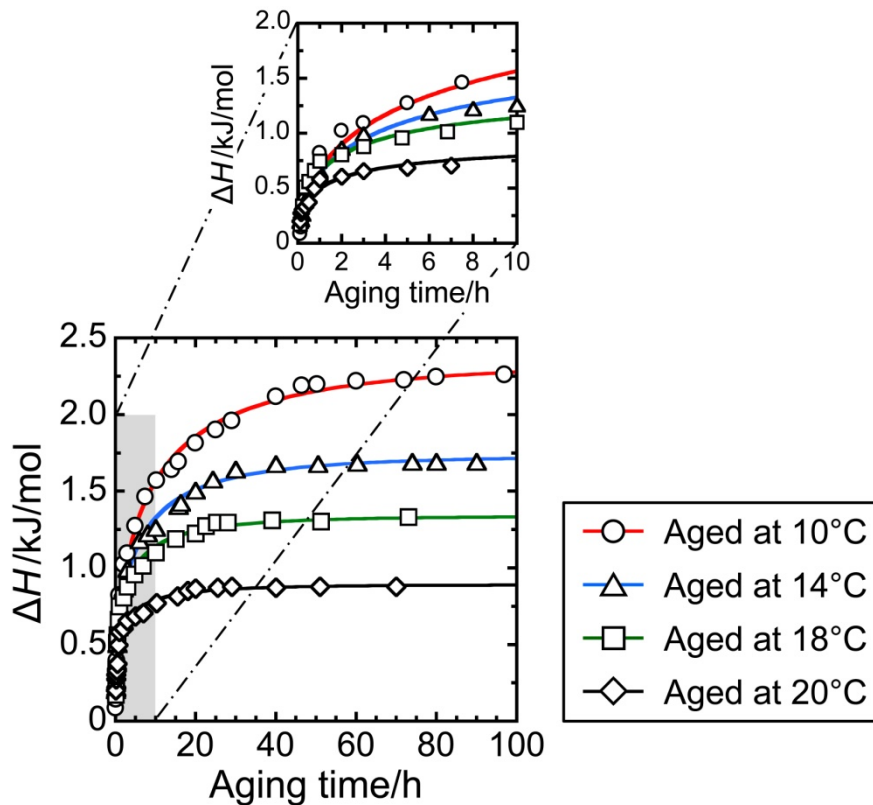
同じ鎖長分布の CHP/(C_{10}, C_{18})-amine と CHS/(C_{10}, C_{18})-amine は, ともにコレステリック液晶を形成するものの, $\Delta H_{M \rightleftharpoons I}$ 値は芳香環由来の π 電子スタッキングを有する CHP 系で大きく, より秩序性の高い凝集構造をとることが示された. 一方, T_g については柔軟性に富むメチレン鎖を連結部とする CHS 系の方が低く, モノ錯体系と同様の連結基効果が観られた.

3.2.3 (CHP, CHS)/ C_n -amine 錯体 (Ch 誘導体 2 種と C_n -amine 1 種との連結基混在型ペア)

(CHP, CHS)/ C_{10} -amine 混合錯体は 1st heating 後の降昇温サイクルにおいて, 単一の $T_{M \rightleftharpoons I}$ ($\sim 80^\circ\text{C}$) と T_g ($\sim 23^\circ\text{C}$) を示し, 等方相 $I \rightleftharpoons$ コレステリック液晶相 $M_{ch} \rightleftharpoons$ コレステリック液晶ガラス G_{ch} の転移スキームを繰り返した. $n = 6, 18$ の (CHP, CHS)/ C_n -amine も同様に単一のガラス転移と液晶–等方相転移を示し, CHP/ C_n -amine と CHS/ C_n -amine が相分離することなく均一混合した分子凝集構造をとることが確認された. また, アルキル鎖長 n の伸長とともに分子運動性が増大して T_g は低下し, 発現する液晶構造はコレステリック ($n = 6, 10$) からスメクチック ($n = 18$) と秩序性の高い構造となった ($\Delta H_{M \rightleftharpoons I}$ も増大).

3.3 液晶ガラスのエンタルピー緩和特性

一般に、高温の融液からの冷却によって形成された非晶体（ガラス）は熱力学的に非平衡な状態にあり、過剰の熱力学量（エンタルピー，体積）を保有している． T_g 近傍の温度 T_a ($\leq T_g$) での熱処理（aging）でそれらの過剰量が放出され， T_a での平衡構造をもったより安定なガラスへと移行する．この緩和現象（エンタルピー緩和，体積緩和）^{16)~18)}は，DSC 熱分析による再昇温過程において T_g 直後の吸熱ピークとして検知でき，aging 時間 t_a とともに進行する様子は一般に， T_g の上昇を伴った吸熱ピーク面積の増大として追跡できる¹¹⁾．



<< **Figure 5.** Time evolution of enthalpy relaxation for the liquid-crystalline glass of CHP/(C₆,C₁₈)-amine which was aged at different temperatures lower than its universal T_g . >>

Figure 5 には，種々の aging 温度 T_a ・時間 t_a で熱処理した CHP/(C₆,C₁₈)-amine 液晶ガラス (G_{sm}) のエンタルピー緩和挙動を DSC によって追跡した結果を例示した．各緩和曲線は，(1)式に示す KWW 式¹⁹⁾によって fitting した結果である．

$$\Delta H = \Delta H_{\infty} [1 - \exp\{-(t_a/\tau)^{\beta}\}] \quad (1)$$

ここで、 ΔH は緩和エンタルピー、 ΔH_∞ は収束の緩和エンタルピー、 τ は緩和時間、 β は緩和時間分布を表す伸張指数である． β 指数の範囲は 0~1 であり、小さいほど緩和時間分布が広く、より多様な分子運動モードが構造緩和に寄与していることを意味する．

Ch 誘導体/ C_n -amine モノ錯体、およびそれらの混合錯体の液晶ガラスについて KWW 式による fitting から得られた緩和データ (ΔH_∞ , $\ln\tau$, および β) を、既報 [11,12](#)) のデータとともに Table 2 にまとめた．併せて、 τ の Arrhenius プロットから求めた緩和過程の（見かけの）活性化エネルギー E_a と、(2)式により定義されるフラジリティパラメーター m [20](#)) のデータも示した． m はガラスの脆性破壊のしやすさを表す指標であり、数値が大きいほど脆いことを示す．

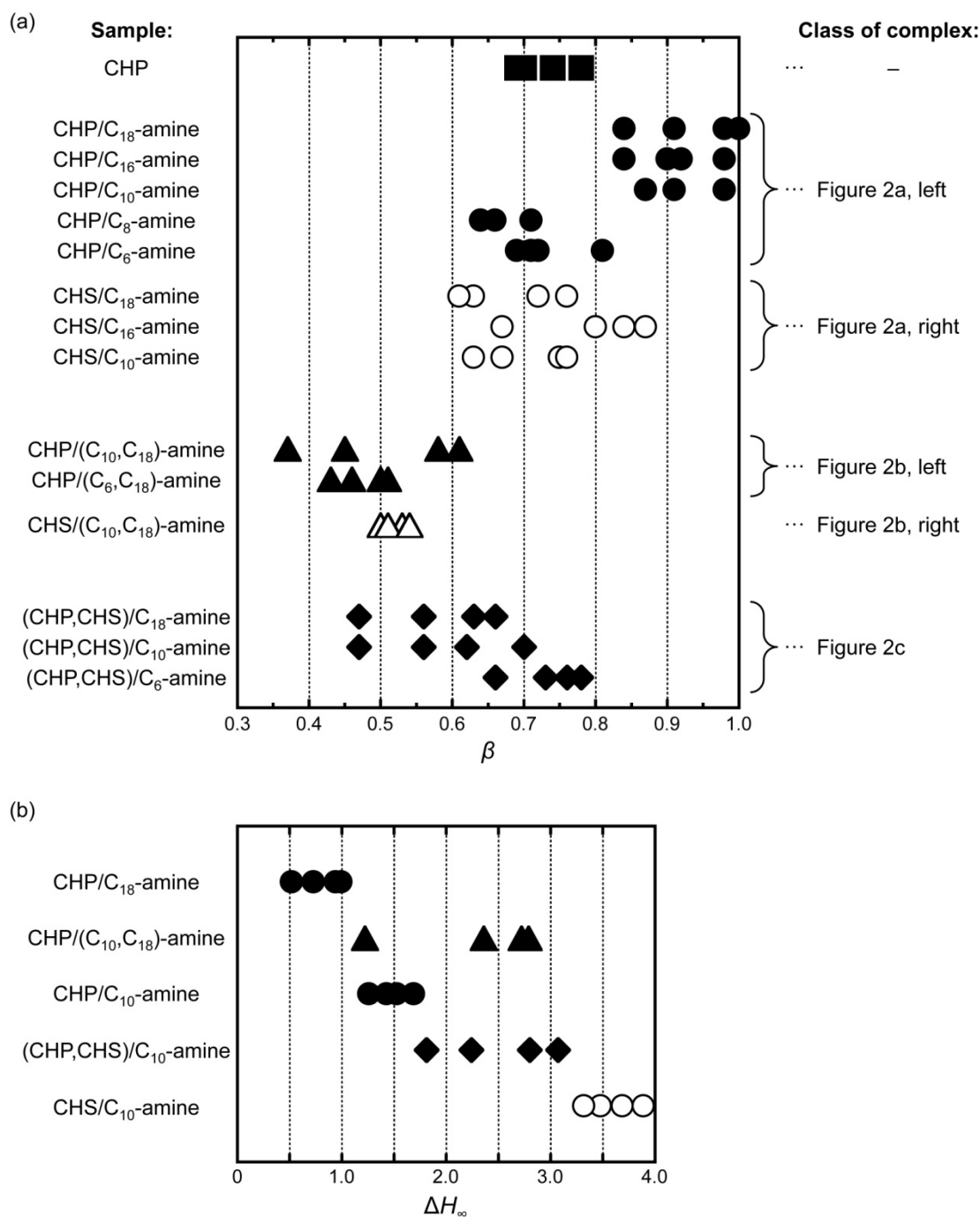
$$m = d \log \tau / d(T_g/T)|_{T = T_g} \quad (2)$$

Table 2. Enthalpy relaxation data, activation energy E_a , and fragility parameter m , estimated for glassy samples of the complex salts of cholesterol derivatives with aliphatic amines

Sample / Glassy state ^{b)}	T_g (°C)	$T_g - T_a$ (°C)	ΔH_∞ (kJ/mol)	$\ln\tau$ (s)	β	E_a (kJ/mol)	m
CHP <i>per se</i> ^{a)} / G_{ch}	25.8	18.8	1.83	12.4	0.69	154	27
		10.8	1.31	10.4	0.74		
		5.8	1.21	9.22	0.78		
		2.8	1.02	8.97	0.70		
CHP/ C_{18} -amine ^{a)} / G_{sm}	20.0	25.5	0.990	7.77	1.00	47	8
		20.3	0.949	7.19	0.98		
		15.5	0.730	6.95	0.91		
		13.0	0.521	6.80	0.84		
CHP/ C_{16} -amine ^{a)} / G_{sm}	19.0	19.0	0.849	7.32	0.98	52	9
		14.0	0.604	6.86	0.92		
		10.0	0.408	6.61	0.90		
		7.0	0.262	6.33	0.84		
CHP/ C_{10} -amine / G_{sm}	18.7	16.7	1.69	11.4	0.87	95	17
		13.7	1.52	10.2	0.91		
		8.7	1.49	9.78	0.98		
		3.7	1.26	9.38	0.87		
CHP/ C_8 -amine / G_{ch}	15.6	18.6	2.39	11.0	0.66	196	35
		13.6	2.20	10.2	0.71		
		8.6	0.718	8.20	0.71		
		3.6	0.280	6.52	0.64		
CHP/ C_6 -amine / G_a	28.0	21.5	1.96	11.9	0.81	180	31
		16.5	1.54	10.3	0.72		
		11.5	1.44	9.30	0.71		
		6.5	0.837	7.81	0.69		
CHS/ C_{18} -amine / G_{ch}	0.0	15.0	3.11	9.91	0.76	175	34

			11.0	2.11	9.43	0.63		
			7.0	1.17	7.57	0.72		
			3.0	0.467	6.49	0.61		
CHS/C ₁₆ -amine	/ G _{ch}	3.8	16.0	3.09	11.5	0.87	223	42
			12.0	2.81	10.2	0.67		
			8.0	1.89	8.56	0.84		
			4.0	0.914	7.04	0.80		
CHS/C ₁₀ -amine	/ G _{ch}	10.8	17.3	3.89	12.2	0.75	87	16
			13.3	3.69	11.6	0.67		
			9.3	3.48	11.2	0.63		
			7.3	3.32	10.8	0.76		
CHP/(C ₁₀ ,C ₁₈)-amine	/ G _{ch}	18.5	18.5	2.76	10.7	0.61	116	21
			14.5	2.73	10.3	0.58		
			10.5	2.36	9.57	0.45		
			6.5	1.22	7.75	0.37		
CHP/(C ₆ ,C ₁₈)-amine	/ G _{ch}	30.7	20.7	2.34	10.3	0.51	113	13
			16.7	1.73	9.75	0.50		
			12.7	1.34	9.07	0.46		
			10.7	0.891	8.65	0.43		
CHS/(C ₁₀ ,C ₁₈)-amine	/ G _{ch}	-4.2	19.8	4.04	12.8	0.50	153	29
			15.8	2.75	11.3	0.53		
			11.8	2.38	10.4	0.51		
			7.8	1.87	9.37	0.54		
(CHP,CHS)/C ₁₈ -amine	/ G _{sm}	15.3	19.3	2.81	11.8	0.66	162	29
			14.3	1.97	10.7	0.63		
			11.3	1.35	9.64	0.56		
			8.3	0.804	8.99	0.47		
(CHP,CHS)/C ₁₀ -amine	/ G _{ch}	22.7	15.7	3.07	11.4	0.70	148	26
			11.7	2.80	10.5	0.62		
			9.7	2.24	10.1	0.56		
			7.7	1.81	9.11	0.47		
(CHP,CHS)/C ₆ -amine	/ G _{ch}	28.3	21.3	1.81	12.4	0.78	174	30
			16.3	1.78	11.2	0.73		
			13.3	1.56	10.3	0.76		
			10.3	1.32	9.67	0.66		

^{a)} Quoted from Refs. 11 and 12. ^{b)} Notations: G_{sm}, smectic glass; G_{ch}, cholesteric glass; G_a, amorphous glass.



<< **Figure 6.** (a) Comparison of β parameter between the mono-complexes composed of a cholesterol derivative and C_n-amine, and the mixed complexes (CHP/(C_m,C_n)-amine, CHS/(C_m,C_n)-amine, and (CHP,CHS)/C_n-amine). (b) ΔH_{∞} values evaluated for the selected cholesteryl complexes. >>

まず CHP/C_n-amine モノ錯体について観ると、スメクチック的分子配列をとる $n \geq 10$ の錯体ガラス (G_{sm}) では概して τ , E_a の値は小さく、0.85~1.0 と大きい β 指数 (緩和時間分布が狭い) が得られた。柔軟な長鎖アルキル鎖が溶媒的に働くことでガラス体の運動性

が増加し、二次元オーダーの制約空間内で均一かつ速やかにエネルギー的最安定な状態へと緩和しうることを示された。さらに、CHP 単独体と比べて m の値は低下し（脆性破壊しにくくなる）、その効果はアルキル鎖長の増大（ $n = 10 \rightarrow 18$ ）とともに顕著になった。しかしながら、錯形成対がより短鎖のアミン（ $n \leq 8$ ）になると挙動は異なる。コレステリックな液晶ガラス（ G_{ch} ）の $n = 8$ の錯体、およびアモルファスガラス G_a となる $n = 6$ の錯体では、CHP 液晶ガラス（ G_{ch} ）と同様に、 τ 、 E_a 、 m の値が相対的に大きく、 β 指数は ~ 0.7 に留まった（Figure 6a）。すなわち、長鎖アミン錯体と比べて緩和の進行は遅く、分子凝集構造の秩序低下に伴って運動モードがやや多様化することが示唆された。ただし、均一分子量的のため、汎用高分子の非晶ガラスの緩和（ $\beta \approx 0.3\text{--}0.5$ ）^{21)~23)}と比較すると運動モードの均一性はなおも高く、緩和も速い。また、いずれの錯体試料についても m は 50 以下であり、一般の高分子ガラス（ $m \approx 70\text{--}200$ ）²⁴⁾と比較して脆性破壊性は極めて低いことが示唆された。

CHS/ C_n -amine モノ錯体（ $n = 10, 16, 18$ ）の液晶ガラス（いずれも G_{ch} ）においては、対応する鎖長の CHP モノ錯体（ G_{sm} を形成）の緩和データと比較して β 指数は明らかに低下し（ $0.85\sim 1.0$ から $0.6\sim 0.8$ へ）、 τ 、 E_a 、 m の値は増大傾向にあった。液晶相秩序の差違に加え、CHP 錯体系ではメソゲンコアとアルキルテイルの連結部における π - π スタッキングが液晶構造の安定化に寄与しているためと考えられる。

一方、鎖長分布型の Ch 誘導体/（ C_m, C_n ）-amine 混合錯体では、 β 指数はモノ錯体系（ $0.7\sim 1.0$ ）と比較して著しく低下し（ $0.4\sim 0.6$, Figure 6a）、緩和総量 ΔH_∞ が大きく増大した（Figure 6b）。異なる鎖長のテイルが混在する系では自由体積が増すために分子運動の同調性が低下し、分子量が一定であるモノ錯体のような狭い緩和時間分布は達成しえないため、一般の高分子アモルファスガラスと同等の β 指数をとったと考えられる。 E_a 、 m の値に関しては、CHP/（ C_{10}, C_{18} ）-amine 混合錯体において構成するモノ錯体（CHP/ C_{10} -amine および CHP/ C_{18} -amine）のデータよりも大きくなった。液晶ガラスがスメクチックからコレステリックへとより秩序性の低い構造に変化したため、緩和に要する E_a が増大したと捉えられる。

連結基混在型の（CHP, CHS）/ C_n -amine 混合錯体においても β 指数はモノ錯体系の $0.7\sim 1.0$ から $0.5\sim 0.75$ に低下し、CHP/ C_n -amine と CHS/ C_n -amine との混合によって緩和過程における分子運動モードは多様化することが示された。ただし、その値は鎖長分布型の混合錯体について得られた β 指数よりも大きい（Figure 6a）。Figure 6b に示すように、連結基混在型錯体の ΔH_∞ 値（自由体積を反映）は構成するモノ錯体の両値の中間の値となったこと

からも、緩和の均一性を低下させる効果は異種連結部の混在 (CHP + CHS) よりもアルキル鎖の鎖長分布 ($C_m + C_n$) の方が強いことが示唆された。2 種のアルキル鎖長の中分子量錯体が混在する Ch 誘導体/(C_m, C_n)-amine 系 (Figure 2b) の方が、一般の高分子系 (種々の分子鎖長のポリマーが存在) と同様に分布の広い分子凝集構造を形成したと考えられる。

4 結言

フタル酸モノコレステリル (CHP), コハク酸モノ素コレステリル (CHS), およびそれらと直鎖脂肪族アミン (C_n -amine, $n = 4-18$) とのモノ・混合錯体を対象に、サーモトロピック液晶挙動を調査した。単独体でコレステリック液晶ガラス (G_{ch}) となる CHP は、長鎖 C_n -amine ($n = 10-18$) とのコンプレックスにより秩序性の高いスメクチック液晶ガラス (G_{sm}) となり、鎖長 n の低下とともに漸次分子配列の秩序性は低下した。モノトロピック液晶性の CHS と長鎖 C_n -amine ($n = 10, 16, 18$) とのモノ錯体では、連結部が剛直な芳香環 (π 電子スタッキングの“くさび”を形成可) から柔軟なメチレン鎖に置き換わることで分子運動性が増大し、広い温度域で液晶相 (コレステリックタイプ) が発現した。コレステリル 1 種と 2 種の C_n -amine から成る鎖長分布型、ならびに 2 種のコレステリルと 1 種の C_n -amine との連結基混在型の各混合錯体は、いずれも単一のガラス転移と液晶-等方相転移を示し、アルキル鎖長あるいは連結基の異なるモノ錯体が相分離することなく均一に混合した液晶および液晶ガラスを形成しうるということが明らかとなった。

各液晶ガラスにおけるエンタルピー緩和量の経時変化を追跡し、KWW 式を用いた実測値の fitting から各種緩和パラメーターを求めた。CHP/長鎖 C_n -amine ($n \geq 10$) の液晶ガラス (G_{sm}) では画一的かつ素早い緩和の進行 (β 大, τ 小) が見出され、緩和に要する活性化エネルギー E_a と、脆性破壊のしやすさを表すフラジリティパラメーター m は CHP 単独体と比較して大きく低下した。それに対して、 G_{ch} になる CHP/ C_8 -amine ならびに CHS/長鎖 C_n -amine ($n \geq 10$) とアモルファスガラスの CHP/ C_6 -amine ではやや低い β 指数となり、 τ , E_a , m は増加した。分子量分布のある混合錯体試料は分子運動モードがより多様化するため、 β 指数はモノ錯体系と比較して低下した。特に、鎖長分布型の混合錯体の β 指数は極めて低く、緩和過程における分子運動の同調性を低下させる効果は、異種連結部の混在 (CHP + CHS) よりもアルキル鎖の鎖長分布 ($C_m + C_n$) の方が強いことが示唆された。

これら液晶ガラスは、新規光学機能材料 (情報交換・記録媒体など) としての応用展開が期待される。例えば、アルキルアミン鎖中に光感応基等を組み込むことで、イオン錯体

の相転移の可逆制御や構造情報の保存・上書きが可能であろう。また、CHP と CHS はともに脂肪族ジアミンと 2:1 の錯形成をし、これらは相対的に液晶性には乏しいもののアルコール類・ベンゼン類に対するゲル化能を有する²⁵⁾。廃液固化剤や増粘剤といった低分子ゲル化剤として利用できる。さらなる拡張路線として、CHP とアルキル置換イミダゾリウムカチオンから成るイオン錯体の相転移挙動（液晶形成能）と液晶ガラスのエンタルピー緩和測定にも着手しており、構成カチオン種の影響について詳細な知見を得ている²⁶⁾。

文献

- 1) P. G. de Gennes, in “The physics of liquid crystals”, Oxford University Press, Oxford (1975), p.4.
- 2) K. Urata and N. Takaishi, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **103**, 29 (2001).
- 3) T. Róg, M. Pasenkiewicz-Gierula, I. Vattulainen, and M. Karttunen, *Biochim. Biophys. Acta*, **1788**, 97 (2009).
- 4) F. Ercole, M. R. Whittaker, J. F. Quinn, and T. P. Davis, *Biomacromolecules*, **16**, 1866 (2015).
- 5) F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie*, **9**, 421 (1888) (in German); a transition in English appears in *Liq. Cryst.*, **5**, 7 (1989).
- 6) K. Tsuji, M. Sorai, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1452 (1971).
- 7) M. A. López-Quintela, A. Akahane, C. Rodríguez, and H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **247**, 186 (2002).
- 8) K. Nagahama, Y. Ueda, T. Ouchi, and Y. Ohya, *Biomacromolecules*, **8**, 3938 (2007).
- 9) L. Jia, P.-A. Albouy, A. D. Cicco, A. Cao, and M.-H. Li, *Polymer*, **52**, 2565 (2011).
- 10) N. Kimura, N. Takeshima, Y. Nishio, and H. Suzuki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **287**, 35 (1996).
- 11) M. Yoshio, Y. Miyashita, and Y. Nishio, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **357**, 27 (2001).
- 12) 西尾嘉之, 千葉竜太郎, 液晶, **7**, 218 (2003).
- 13) M. J. Richardson and N. G. Savill, *Polymer*, **16**, 753, (1975).
- 14) 木村悟隆, 相澤啓佐, 西尾嘉之, 鈴木秀松, 高分子論文集, **53**, 866 (1996).
- 15) 山村泰久, 齋藤一弥, 液晶, **19**, 126 (2015).
- 16) A. Weitz and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2473 (1974).
- 17) L. C. E. Struik, “Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials”, Elsevier,

Amsterdam (1978).

- 18) J. M. G. Cowie and R. Ferguson, *Macromolecules*, **22**, 2307 (1989).
- 19) G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1970).
- 20) C. A. Angell, *J. Non. Cryst. Solids*, **131–133**, 13 (1991).
- 21) 吉田博久, 高分子論文集, **53**, 874 (1996).
- 22) A. Brunacci, J. M. G. Cowie, R. Ferguson, and I. J. McEwen, *Polymer*, **38**, 865 (1997).
- 23) J. M. G. Cowie S. Harris, and I. J. McEwen, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **35**, 1107 (1997).
- 24) D. Huang and G. B. McKenna, *J. Chem. Phys.*, **114**, 5621 (2001).
- 25) 山崎理絵, 木村悟隆, 鈴木秀松, 宮下美晴, 西尾嘉之, 長岡技術科学大学研究報告, **21**, 97 (1999).
- 26) I. Nakajima, T. Kitaguchi, K. Sugimura, Y. Teramoto, and Y. Nishio, *Polym. J.*, published online. DOI: 10.1038/s41428-018-0047-5.

Thermal Transition Behavior of Liquid-Crystalline Cholesterol Derivative/Aliphatic Amine Complexes and Enthalpy Relaxation Characteristics in Their Glassy State

Kazuki SUGIMURA,^{*1} Koichi TSUDA,^{*1} Hiroyuki ARAKAWA,^{*1} Kyosuke SEIKE,^{*1} Yoshiharu MIYASHITA,^{*2} Yoshikuni TERAMOTO,^{*1†} and Yoshiyuki NISHIO^{*1}

*^{*1} Division of Forest and Biomaterials Science, Graduate School of Agriculture, Kyoto University (Kyoto 606-8502, Japan)*

*^{*2} Department of Chemistry and Material Engineering, Ibaraki National College of Technology (Hitachinaka 312-8508, Japan)*

Through DSC and polarized optical microscopy measurements, thermotropic phase behavior was examined for ionic complexes of cholesterol hydrogen phthalate (CHP) or succinate (CHS) with normal aliphatic amines (C_n -amines; carbon number $n = 4-18$), and for two types of complexes; one was composed of one cholesterol derivative and two different alkyl amines (i.e., $\text{CHP}/(C_m, C_n)\text{-amine}$ and $\text{CHS}/(C_m, C_n)\text{-amine}$, $m \neq n$) and the other consisted of two cholesteryls and one C_n -amine ($((\text{CHP}, \text{CHS})/C_n\text{-amine})$). Except for the cholesteryl complexes with shorter C_n -amine ($n \leq 6$), all the complex salts easily formed a liquid-crystalline glass (smectic or cholesteric type) without crystallization and phase-separation after passing through the mesomorphic fluid state, when they were cooled from the respective isotropic melts. Enthalpy relaxation of these glassy materials, occurring during physical aging below their T_g , was followed as a function of the aging time and temperature, and the obtained data were analyzed in terms of a Kohlrausch-Williams-Watts' function. Uniformity of the relaxation mode was quite

high for the aged samples of CHP/ C_n -amine ($n = 10$ – 18) forming a smectic liquid-crystalline glass, and a slow relaxation with diverse modes was observed for the mixed complexes, particularly for CHP/(C_m, C_n)-amine and CHS/(C_m, C_n)-amine.

KEY WORDS Cholesterol Monoester Derivatives / Aliphatic Amines / Complex Salts / Liquid-crystalline Glasses / Enthalpy Relaxation

[†]Present address: *Department of Applied Life Science, Faculty of Applied Biological Sciences, Gifu University (Gifu 501-1193, Japan)*

<< グラフィカル・アブストラクト >>

Enthalpy relaxation behavior of “glassy” liquid-crystals

