

# 液晶の顕微熱分析

国久和子\*1

光学顕微鏡も示差熱分析も、今日では誰でも気軽に使用できる程に確立された機器であるが、これらの同時観測の試みについては、筆者<sup>1)</sup>とメトラー社<sup>2)</sup>が1968年別個に提出したのが始まりのようである。各種の同時測定装置には排反する制約が付きものであるが、顕微鏡と熱分析の同時観測においては対物レンズの焦点距離によって断熱条件が制約され、温度制御の要求からは光学的にも倍率の方が制約を受ける。従って、光学的にも熱的にも極度の性能を誇ることはできないが、装置の工夫を重ねながら液晶を生成するような物質の相転移などへ適用してみたところ、かなり使いものになるのではないかと期待をもちだした次第である。以下、主としてサーモエレメントを感熱素子とした顕微熱分析装置<sup>2)</sup>を飽和脂肪酸コレステリルのいくつかに適用した結果について述べる。

## 1. 装置

現在使用している装置<sup>3)</sup>を図1に示す。3ケのセルは、中央部のみ薄層とした円筒形で、Sが試料用、rが参考試料用、hが熱量検定用ヒーター・セルである。試料量は通常40mg程採取するが、10~60mgの範囲では試料量と算出熱量との間に直線性がなり立つ。ヒーター・セルは微量なヒーターをセル内に封じこめたものである。サーモエレメントの熱起電力は室温から100℃までの間に約10%減少するが、この電気エネルギーで予め検量線求めておき、未知熱量を求めることができる。この装置の時定数は約90秒である。99.7 mol%<sup>4)</sup>のステアリン酸の融解熱は15.1 kcal/mol、測定値から求めた標準偏差値は0.5%、同試料をPerkin-Elmer DSC 1Bで測定した絶対値と2%以内で一致した<sup>4)</sup>。測温は、セルSのセル・ホルダにハンダ付けした熱電対で行う。鏡検は

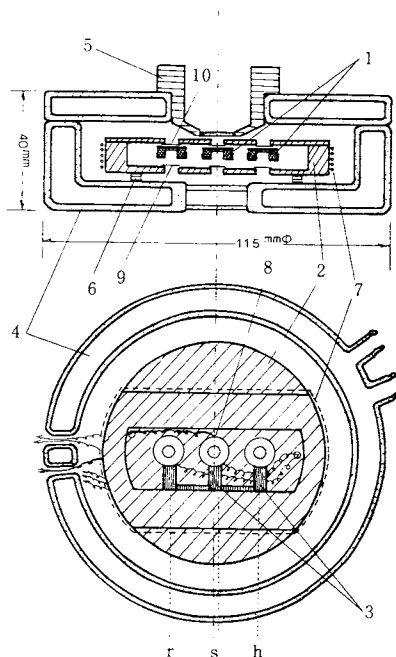


図1 サーモエレメントを用いた顕微熱分析装置  
 1:セル; 2:銅ブロック; 3:サーモエレメント;  
 4:冷却ジャケット; 5:テフロン製アダプタ;  
 6:テフロン支台; 7:ヒーター; 8:測温用熱電対;  
 9及10:ガラス板

偏光顕微鏡により通常100倍、直交ニコルドで行なっている。

## 2. 液晶の相転移

液晶といっても筆者の観測は飽和脂肪酸コレステロールの示すコレステリック相およびスメクティック相に限られている。この同族列はFriedel<sup>5)</sup>の時代から多くの研究者に扱われているのであるが、筆者の場合は特殊な装置を使用しているためか興味ある結果をえた。

### 2.1 光学的現象と熱異常の関係

コレステロールの飽和脂肪酸エステルでは脂肪酸の炭素数8以下ではコレステリック相のみ、以上ではスメクティック相とコレステリック相の両相をもつ<sup>6)</sup>。境界のオクタノエート自身は熱的には一相<sup>6)</sup>、光学的観察から

\*1 東京工業試験所: 東京都渋谷区本町1-1-5  
 Kazuko S. Kuniyoshi: National Chemical Laboratory for Industry

\*2 筆者は、これまで発表の際等に顕微熱解析装置と記してきたが、このたび編集委員会から表記題目を頂戴したのを機会として、“顕微熱分析装置”と改めた。

\*3 融解曲線から求めた純度

\*4 文献値は14.9, 13.5 kcal/molの二種ある<sup>4)</sup>。

表1 コレステリル・ノナノエートの相転移の熱的データ  
分子量：526.9

実 測 値	$T_{cr-ch}$	$Q_{cr-ch}$	$T_{sm-ch}$	$Q_{sm-ch}$	$T_{ch-iso}$	$Q_{ch-iso}$
	K	$\text{kJ mol}^{-1}$	K	$\text{kJ mol}^{-1}$	K	$\text{kJ mol}^{-1}$
	351.5	23.8	(345.8)	(0.40)	364.5 (364.6)	0.46 (0.58)
Davis et al. <sup>9)</sup>	351.0	25.1	(347.8)	(0.31)	364.9	0.54
Barrall et al. <sup>14)</sup>	354.0	22.5	(339.2)	(0.24)	366.2 (359.2)	0.50 (0.50)

( )内は降温過程における測定値。この物質のスメクティック相は冷却時のみ現れる。  
文献値はいずれもPerkin-Elmer DSC 1Bによる測定値

は二相とされている<sup>7)</sup>が、同時観測の結果、オクタノエートのスメクティック相は凝固直前に現れ、その転移熱は凝固熱に隠蔽されてしまうことが明らかになった<sup>8)</sup>。Davis等はDSCにより、この同族列がメゾ・フェイズをもつのは炭素数3以上であるとしているが<sup>9)</sup>、同様な現象は最短の蟻酸コレステロールの場合にも生じる。即ち、熱的にはコレステリック相を検出し得ないが、光学的観察では確認できる。

表1は、本装置を $1.25\sim 2.5\text{ K min}^{-1}$ でスキャンしたときのノナノエートの相転移に関する実測値である。

## 2.2 透過光における色

コレステリック-スメクティックまたはコレステリック-結晶間転移の前駆現象<sup>10)</sup>としての虹色光散乱は、この同時測定によると、降温過程で熱異常の出現と共に始まり、ピークに到達するまでに消失する。通常色観察は実用上とくに反射光で行われるが、この装置では透過光観察である。透過光では反射光の場合と逆に、試料層が厚い程明度が高く色観察が容易である。光学的異方性をもつ結晶片が透過光によって示す干渉色に鋭敏な厚さは $n_e\sim n_o$ の大きさにもよるが、通常数十ミクロン前後である。筆者はこれを考慮外におけるように、 $300\sim 350\ \mu\text{m}$ の試料層を用いた<sup>11)</sup>。アナライザを取去って、ポラライザのみによる観察においても色変化は同様であった。オクタノエートでは青色から青色へアセテートでは紅色から紅色へスペクトルが再現することがある。同色が周期的に出現することは、一定温度で一義的に色が定まらないことを意味する。即ち、これらの結果は、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の薄層状に固定した液晶相の色反射現象に対する説明としてのいわゆるピッチ論<sup>12)</sup>に適合しないようにみえる。 $300\ \mu\text{m}$ もの厚さの液体が単結晶のようにガラス面に光軸を直交させる確率は極めて少しい、粘稠な液体が降温過程で瞬時に高温側に戻るとも考えにくいからである。

## 2.3 等方-コレステリック転移

炭素数8以上のエステルでは、コレステリック相は冷却時、まずホメオトロピックを呈した。試料層が薄けれ

ば暗黒であり、光学的観察のみでは降温過程における転移点を正確に知ることは困難であった。100 $\mu\text{m}$ 以上の厚い試料では草色から緑色までの色観察が可能であり、熱ヒークの出現は草色の呈示と同期する。 $1.25\text{ K min}^{-1}$ 以下の降温速度では、ホメオトロピックから次第にコレステリックのフォルコニクが球状に発展

するのを観察出来たが、フォルコニクの出現時は検出し得るほどの熱異常を伴わなかった。これはホメオトロピックとフォルコニクは同一の相に属するというGrayの結論<sup>13)</sup>を裏づける。このフォルコニクでできた球状組織は、いってみれば複式の球晶状態であり、鋭敏色板を挿入することにより、この球晶が光学的負であることがわかった。

## 2.4 コレステリック-スメクティック転移における渦状現象

図2は、コレステリル・ノナノエートにおける実際のチャートおよび同時に撮影したフィルムである。フィルム番号11は結晶の融解しかけたところ、14はコレステリックのいわゆるOily streakこの油筋は等方液体に近接してくると小さな球晶の一連に変化する。15はホメオトロピックからフォルコニクが球状に発展しつつある状態、17以後は鋭敏色板を使用している。加熱時にみられる小球晶とこの巨大な球状組織は共に光学的負である。No.18~21までは、コレステリック-スメクティック転移における情況で、転移にさしかかると、半径方向への整列が強化され(18)、次にそれと直角な方向即ち球面内での整列が強化され(19)、球心を中心として渦状(20)となり、バトネットがバスケット状に配列した組織のスメクティック相になる。この変化は熱異常がピークに達するまでに終了し、可視光散乱と全く同期する。また、19の中心にある球晶(○印)がAiryのSpiral<sup>15)</sup>の形状に類似していることは注目してよいと思われる。コレステリック相における円偏光反射の現象は透過光では観察できないが、このカギ十字はなにか関連がありそうである。

## 2.5 液晶における球晶の光学的正負

Friedelは液晶の光学的性質について、ネマティックは正、コレステリック負、スメクティック正と分類し

\*一軸性の光学活性な結晶で、左右の結晶片を重ね合わせたとき、その conoscope 像がカギ十字形になることをいい、発見者の名から Airy's Spiral という。

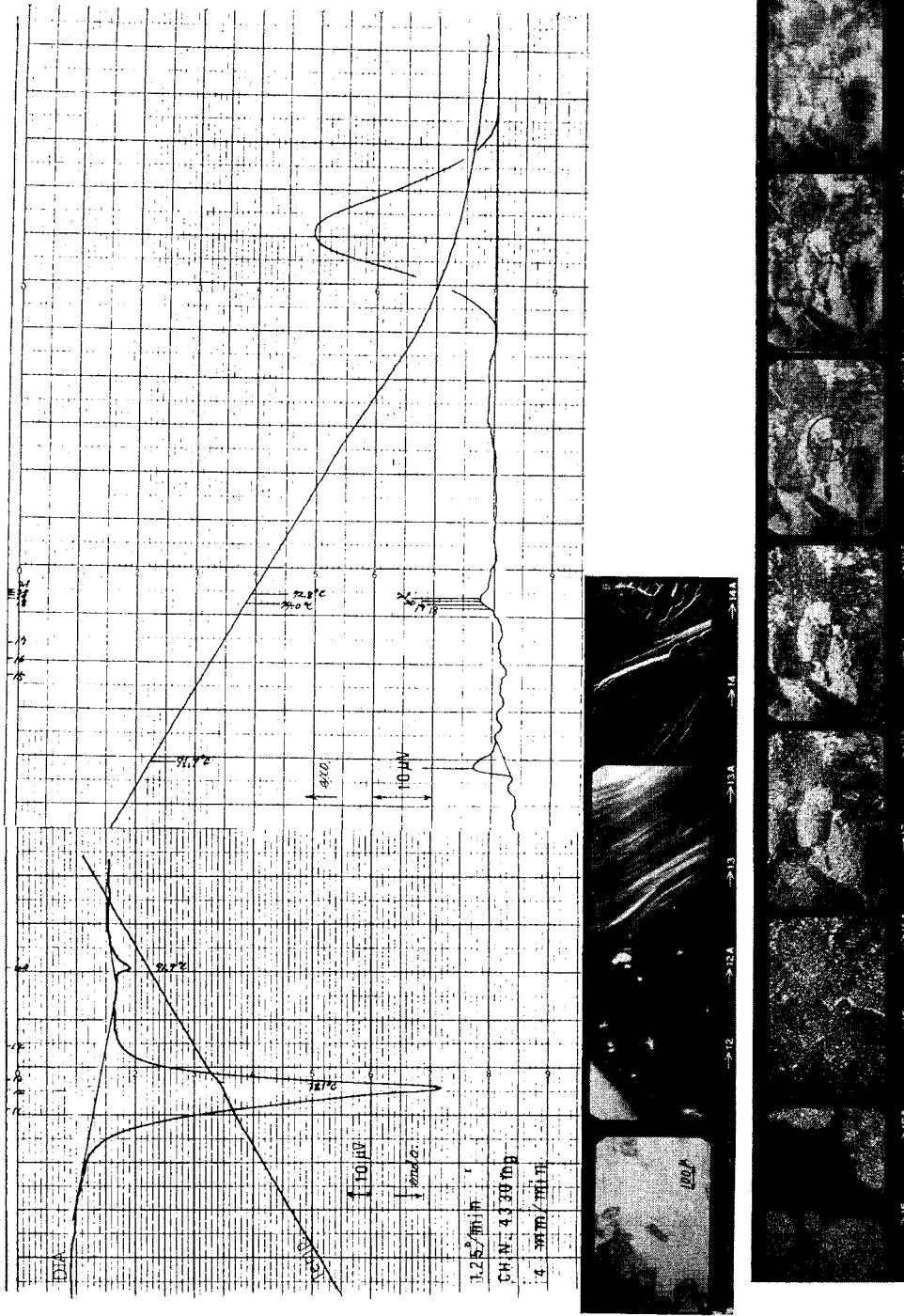


図2 コレステリル・ノノエートの顕微熱分析

No. 11：並行ニコル；No. 12～：直交ニコル；

No. 17～直交ニコル＋鏡面色板

光源：ナトリウム；ランプ

ている。筆者はノナノエート他4種のコレステリル・エステルを観察から、コレステリックの球晶は光学的に負、スメクティックのそれは正であり、球晶の光学的正負と液晶相自身の光学異方性が夫々一致することを見出した。球晶のような高次の構造においても、単結晶のもつ性質と同様の性質を示すことは、高次組織からも、それなりの情報をひき出せることを示唆する。液晶の場合の単結晶とはいかなるものか、今のところGrandjean plane textureの状態がそれに当るとしての話であるが、今日多くの生体物質が液晶として扱われているが、それらに異方性をもつ小球としての球晶が観察されるということから話が始まっているようである。とすれば、液晶における球晶の性質は今一歩仔細にしらべる意味があると思われる。両相の光学的正負の相違とコレステリック相の球晶がスメクティックへの転移で半径方向への整列から球面方向への整列へ転換する現象およびこれに同期する可視光散乱は、両相の分子の配列の仕方の相違と密接に結びついているに相異なる。

以上、飽和脂肪酸エステルのコレステリック相、スメクティック相に関する転移についての筆者の実験結果を、未だ初歩的段階ながら紹介させていただいた。20世紀の今日、電子顕微鏡というミクロの世界への強力な武器が存在するが、光学的顕微鏡の実用性も衰えるどころか

益々盛んのものである。ここにのべたサーモエレメントは本来冷却用素子として開発された熱電材料で、高温よりは低温に強い。従って、光学的熱的いずれの意味から、伝統的に光学顕微鏡を使用してきた生物学的分野で意外に適用しうる場合があるかも知れない。

#### 文 献

- 1) 佐々木和子, 第4回熱測定討論会
- 2) A. Van Tets, H. G. Wiedemann, *2nd Int. Conf. Therm. Anal.*
- 3) 国久和子, 萩原清市, 第32日本化学会年会(1975); 第11回熱測定討論会(1975)
- 4) Perry, *Chem. Eng. Handbook: 油脂化学便覧等*
- 5) G. Friedel, *Ann. de Phys. (Paris)*, 18, 273 (1922)
- 6) E. M. Barrall II, J. F. Johnson, R. S. Porter, *J. Therm. Anal.* 1, 555 (1969)
- 7) G. W. Gray, *J. Chem. Soc.* 1956, 3733
- 8) K. S. Kunihisa, S. Hagiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 1204 (1976)
- 9) G. J. Davis, R. S. Porter, E. M. Barrall II, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 10, 1 (1970)
- 10) R. Alben, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 20, 231 (1973)
- 11) K. S. Kunihisa, S. Hagiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 印刷中
- 12) J. L. Ferguson, *Mol. Cryst.* 1, 293 (1966)
- 13) G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*. Academic Press (1962)
- 14) E. M. Barrall II, R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Phys. Chem.* 71, 1224 (1967)

#### 研究ノート

## 土壤微生物活性測定への微量熱量計の応用

金野 隆 光\*

土壌中には多種多様の微生物が棲息しており、微生物群を構成している。群構成の各メンバーはそれぞれ異なった作用を持ち、ときどきの環境条件に影響されて、常に消長をくり返している。個々の土壌はそのおかれている環境と履歴によって、そこに棲息する微生物群は特長を持つようになり、また、それによって土壌中の物質変化の諸過程は土壌によって差が生ずると考えられる。

農業の実際場面で生産性の高い耕地土壌を造成するためには、土壌の管理方式並びに作付方式と土壤微生物群との関連を把握し、人為的に制御する方策を探し出す必要がある。

\* 農林省北海道農業試験場畑作部：北海道河西郡芽室町 Takamitsu Konno : Upland Farming Division of Hokkaido Nat. Agr. Exp. Sta.

従来、土壤微生物作用を群として測定する方法として土壤呼吸作用測定、酸素吸収作用測定等がある。最近、熱測定装置の発達によって微生物反応の熱測定が活発に行なわれるようになった。そこで筆者は土壤微生物活性測定への微量熱量計の応用について検討を加えているが、その概要を紹介する。

#### 実験方法

微量熱量計：レスカCM-502型、投下型セル使用  
増幅器：東亜電波PM-16A、300μV range  
土 壤：褐色火山性土、黒色火山性土、沖積土

#### 実験結果

##### 1. グルコース添加量と熱発生