

Title	有機長鎖化合物における相転移現象
Author(s)	小林, 雅通
Citation	大阪大学低温センターだより. 1986, 54, p. 1-5
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10062
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

有機長鎖化合物における相転移現象

理学部 小林 雅 通 (豊中 4250)

1. はじめに

炭化水素鎖を有する長鎖化合物は脂質を構成する重要な物質でその物理化学的挙動は生体膜の機能と密接に関係していると考えられる。我々はアルカン、脂肪酸、4級アンモニウム塩などについて分子集合状態と熱力学的安定性および相転移挙動との関係を調べてきたが、これまでに種々の型の相転移現象のあることがわかってきた。このような構造の多様性が長鎖分子の特徴である。これらの中、可逆的な温度転移は生体膜中で起る構造変化の機構を探るモデルとして興味深いのでその一端を分光的な見地からまとめてみた。

2. アルカン鎖のコンフォメーションの乱れを伴う相転移

一般に有機長鎖分子は単分子層あるいは水素結合した二分子層が互いに積み重なった層状構造をとっている。アルカン鎖としてはすべてのC-C結合がtrans型をとって伸び切った形が最も安定で、低温相では他の官能基にごく近い部分を除いてこの形態をとっている。このような全trans鎖の凝集構造(副格子構造)は最近接分子のジグザグ鎖面が互いにほぼ直交している斜方晶ポリエチレン(o-PEあるいはO_⊥)型と、互いに平行に並んだ三斜晶PE(t-PE, T_{C||})型の2種に大別される。

温度が上昇すると上記の基本構造に種々の不整が出現し、ある場合には相転移現象として観測される。

n-アルカン(炭素数9~44)では融点直下の狭い温度範囲で回転相が出現する。この相では分子鎖軸の回りの回転的なゆらぎによりo-PEあるいはt-PE副格子からジグザグ鎖面が統計的に等方的に配置された六方晶型副格子に変わる。分子形態は大部分全trans型であるがごく少量のgauche型がとくに分子末端近くに存在していることが赤外スペクトルで確認されている^{1,2}。最近、ラマンバンドの中巾の解析からアルカン鎖の運動性についての情報が得られることが明らかとなった^{3,4}。図1にアルカン-尿素包接化合物における斜方晶-六方晶相転移(1種の回転相転移)におけるバンド巾の変化を示す。

ハロゲン化長鎖アルキルの第4級アンモニウム塩も秩序-無秩序相転移を示すが、高温相

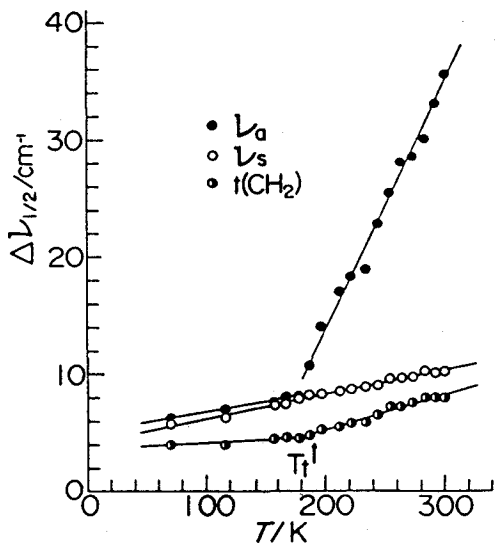


図1. n-C₂₀H₄₂-尿素アダクトの斜方晶-六方晶転移前後のラマンバンド巾の変化。ν_a: CH₂逆対称伸縮、ν_s: CH₂対称伸縮、t(CH₂): CH₂ゆらぎ振動。

(無秩序相)ではアルキル鎖は液体状態に近い乱れた形態をとる。

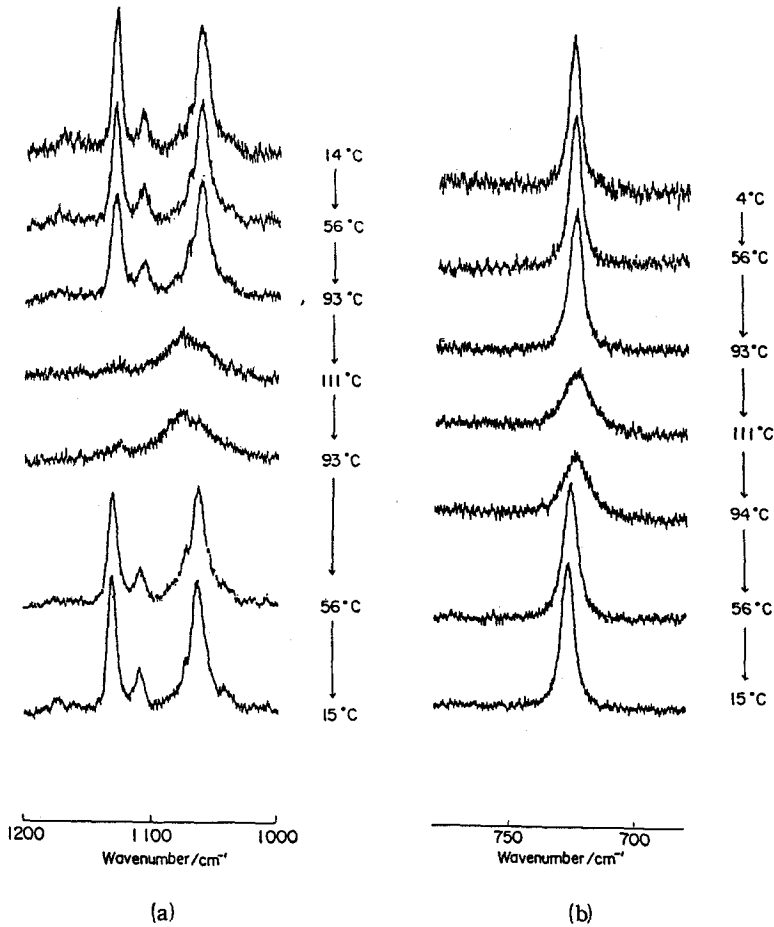


図2. DABCO($C_{18}H_{37}Br$)₂の相転移におけるラマンスペクトル変化。
(a)アルキル鎖C-C伸縮領域、(b)ビシクロ環のNC₄全対称伸縮。

図2は1,4-Diazabicyclo [2,2,2] octane (DABCO)の臭化オクタデシル塩について測定したラマンスペクトルの温度変化で、高温相(>93°C)では全 trans 構造に特有なバンドはすべて消失して液体アルカンに近いスペクトルへ変化する。この相転移はリン脂質のゲル相から液晶相への転移に近い。この場合、ビシクロ環の725 cm⁻¹バンドの巾が増加し、分子のイオン基部分にも再配向運動が起ることを示唆している。この化合物については高温相でイオン電導性が著しく増すことが見出されているが、⁵このような分子運動に関係するものと思われる。

全く別の型の相転移が最近オレイン酸などの不飽和脂肪酸で見出された。オレイン酸には α 、 β 、 γ の3変態があり(図3)、 α と γ の間は可逆的に相転移する。低周波数域ラマンスペクトルは $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移に伴って著しく巾広くなりこれが秩序→無秩序型であることを示唆している(図4 a)。この分子は cis 型 C=C 結合をはさんでそれぞれ9ケの炭素からなる鎖をもっているが、この2本の同じ長さの鎖

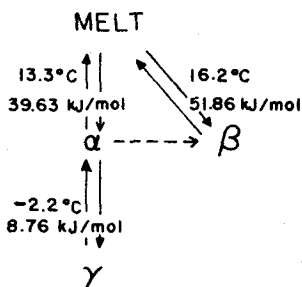


図3. オレイン酸の結晶多形。
 図中の数値は転移温度と転移熱を示す。破線の転移は極めて遅い速度で起る。

は振動の境界条件が異なるために許容される位相角が違っている。C-C対称伸縮 $\nu_s(\text{CC})$ のように分散曲線の変化が著しいモードは位相角の僅かな差が大きな固有振動数の差をもたらし、それによってメチル基側の鎖とカルボキシル基側の鎖の状態を別々に調べることができる。オレイン酸の 1125 および 1095cm^{-1} のラマンバンドはそれぞれメチル基およびカルボキシル基側の $\nu_s(\text{CC})$ によるもので、 γ から α へ転移すると前者だけが著しく弱くなりメチル基側の鎖のコンフォメーションが選択的に乱れることを示している(図4b)。強度減少の割合から判断して乱れの程度は比較的小さく、他のスペクトル情報を総合すると gauche 型は層界面付近に集中しているものと推定される。これは新しい型の界面融解現象で脂質における不飽和脂肪酸の役割(膜の流動性の増加)と関係するものと考えられる。

その他の不飽和脂肪酸についても調べているが、多形構造や相転移の様相は試料の純度によって著しく異なり、高純度試料(99.9%以上)を用いることの重要性を痛感している。

以上のように、無秩序相におけるアルカン鎖の乱れの程度にも種々の段階があり、これは転移エントロピーの差にも現れている(表1)。

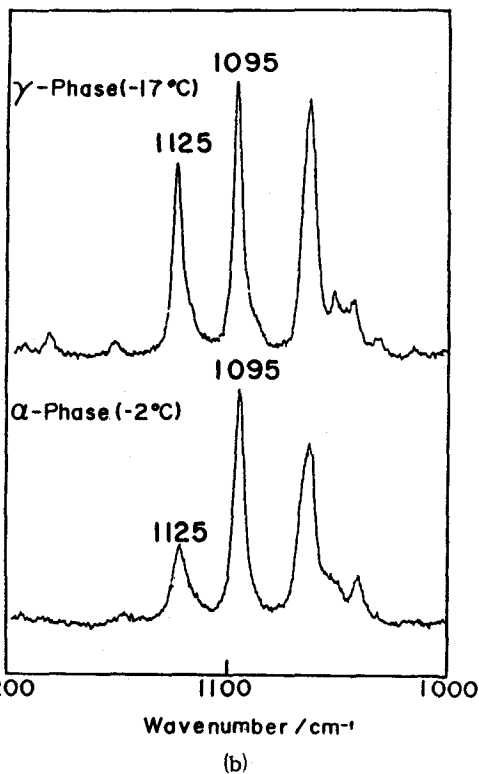
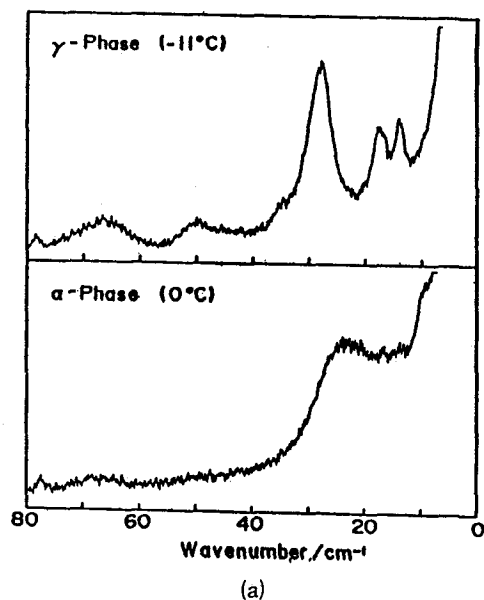


図4. オレイン酸の $\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移に伴うラマンスペクトルの変化。(a)低周波数領域、(b)C-C伸縮領域。

表 1. 有機長鎖化合物における転移エントロピー

(単位: $\text{J K}^{-1}/\text{mol CH}_2$)

n-アルカンの融解	10.86
n-アルカンの回転相転移	~2
オレイン酸 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移*	3.6
DABCO-(C_nB_r) ₂ の相転移	~6

* アルキル鎖の乱れはメチル基側の鎖に集中しているとして計算。

3. 脂肪酸にみられる低温域での相転移現象

脂肪酸のある種の結晶変態には低温域で起る相転移あるいは連続的な構造変化が見出されている。飽和脂肪酸で t-PE型副格子をもつ変態はA型と総称され、これにもいくつかの種類があるが、 $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{18}$ について我々が見出したA₂型変態を冷却すると140 K付近で別のA型A₃に可逆的に相転移する。この場合アルキル鎖の構造はほとんど変化せずカルボキシル基の配置のみが大きく変る。⁶これに相当する転移は他のA型あるいはo-PE副格子をもつ変態(B, C, E)では見出されていない。

一方、C型は高温領域で最安定の相で、他の変態には見られない特徴がある。脂肪酸の結晶中ではカルボキシル基は水素結合で二量体を形成しており、その平面のアルキル鎖に対する安定な配置として、cisおよびtransの2型がある(図5)。他の変態では全温度域にわたってほとんどcisのみが存在するがC型ではこの2つが共存し、cisの割合は温度低下につれて連続的に減少して20 K付近ではほとんどtransのみとなる。これに伴って赤外・ラマンスペクトルは極低温領域まで可逆的な変化を示し、とくに構造に敏感な低周波数域のスペ

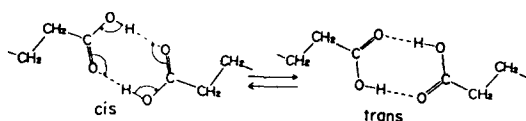


図 5. 飽和脂肪酸C型におけるカルボキシル基のシストランス変換。

クトル変化が著しい。比較的大きな分子であるに拘らず特定の構造がある温度で凍結せず低温域にわたって変化すること、またこのような現象が特定の結晶変態に限られていることは興味深い。さらに同じC型でも構造変化の様相は鎖長によって異なり、たとえばカプリン酸では連続変化というより135 Kおよび20 K付近に相転移を示唆するような段階的なスペクトル変化が見出されている。⁷このような構造変化の機構としてはカルボキシル二量体におけるプロトン移動によるcis-trans変換⁸あるいは二量体面の僅かな回転などが考えられているが完全な解明には到っていない。

有機長鎖化合物のようなフレキシブルな分子では化学構造あるいは分子集合の僅かな違いによって多形の様相も大きく変化する。両親媒性物質になると水の存在によってさらに複雑になるが、分光法に限らず種々の方法を駆使して相転移の動的様相を解明したいと考えている。

文 献

1. G. Zerbi, R. Magni, M. Gussoni, K. Holland-Moritz, A. Bigotto, and S. Dirlikov, *J. Chem. Phys.* **75**, 3175(1981).
2. M. Maroncelli, H. L. Strauss, and R. G. Snyder, *J. Phys. Chem.* **89**, 5260(1985); *J. Chem. Phys.* **82**, 2811(1985).
3. R. G. Snyder, J. R. Scherer, and B. P. Gaber, *Biochim. Biophys. Acta* **601**,47(1980).
4. Y. Cho, M. Kobayashi and H. Tadokoro, *J. Chem. Phys.* (1986). in press.
5. J. Shimizu, T. Nogami, and H. Mikawa, *Solid State Commn.* **54**, 1009 (1985).
6. T. Kobayashi, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **104**, 193(1984).
7. H. L. Strauss, 私信.
8. S. Hayashi and J. Umemura, *J. Chem. Phys.* **63**, 1732 (1975).