OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	12-ヒドロキシオクタデカン酸の光学活性体およびラセミ体の単分子膜およびバルク状態における構造と性質
Author(s)	堀, 佳也子
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32999
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【22】

氏名・(本籍)	堀（ほり）　佳也子（かやこ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第5482号
学位授与の日付	昭和56年12月15日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**12-ヒドロキシオクタデカン酸の光学活性体およびラセミ体の単分子膜およびバルク状態における構造と性質**
論文審査委員	(主査) 教授 千原　秀昭
	教授 菅　宏　教授 京極　好正

論文内容の要旨

12-ヒドロキシオクタデカン酸（以下12HOA）の単分子膜およびバルグ状態におけるふるまいを研究した。12HOAは結晶性が悪く，構造についての知見はほとんど得られていないので，粉末X線回折パターンおよび赤外吸収スペクトルを参考に，可能な分子配列のモデルを提出した。12HOAの対掌体およびラセミ体では水素結合の様式にちがいがあり，それが分子相互の配列，ひいては結晶構造を決定すると考えた。次に，単分子膜における分子の凝集状態を考察する上で，結晶における分子配列が，単分子膜においても実現していると仮定すると，単分子膜における挙動が統一的に理解できることを示した。すなわち，対掌体とラセミ体は，凝縮膜において，異る凝集エネルギーをもつこと，および，オクタデカン酸との混合膜が異る挙動をとることが明らかになったが，この事実は，単分子膜においてもラセミ化合物が形成していることを示した。さらにこのちがいは，結晶におけると同様の様式の水素結合が単分子膜においても存在すると仮定すると説明ができた。

12HOAの対掌体が有機溶媒と形成するゼリーから得た固体には，CDスペクトルより，らせん状の超構造が存在することを見出し，その特徴を明らかにした。DSCの測定により，ゼリーからの固体は通常の結晶と異る相であり，熱力学的には不安定な相であることを明らかにした。また，バルク全体の融解に先がけてメチレン鎖が融解することを見出した。部分的に配向した試料の，X線回折パターン，および，CDの入射角依存性から，この固体では，層内の分子配列は結晶と同様であるが，層の積み重なりがらせん状に積み重なった構造が存在することが結論された。

種々の折出条件によって生ずる，12HOAの対掌体のらせん状繊維と，今回見出したらせん状の超構造との関係を，最初に提出した結晶における分子配列をもとに考察した。そと結果，らせん状の超

構造は，らせん状繊維の中にそのoriginを見出すことができた。

論文の審査結果の要旨

長鎖脂肪酸およびその誘導体には複雑な結晶多形を示すものが多く，また結晶性が悪いため，その構造決定は一般に非常に困難である。

堀君の論文はこのような長鎖脂肪酸の一つである12-ヒドロキシオクタデカン酸について結晶相，水面上薄膜およびゲル状態について，種々の手法を駆使し，総合的な検討を加えることにより，合理的と考えられるモデルを組立てることに成功したものである。この酸の分子は光学活性であるので，活性なR型およびラセミ体の両方について研究を行った。X線回折と赤外スペクトルにより，R型は三斜晶系で水素結合鎖があるのに対し，ラセミ体ではR型とS型の間の水素結合によって2量体ができていることがわかった。これらのことはR型とラセミ体との相図からも支持される。

水面上の薄膜では分子を強制的に配向させるが，その圧力—面積曲線の解析から，カルボキシル基およびヒドロキシル基をともに水面におき疎水基が水面に垂直となる構造が最もよく実験結果を説明する。この膜を圧縮すると，結晶と同様な配向構造をとる。

溶媒としてアセトン，アルコールによって沈澱させるとゼリー状となり，これを乾燥した固体について興味ある性質が見出された。即ち，円偏光二色性およびX線回折の結果によれば，ヘリックス構造をとることが認められ，これは加熱によって相転移を起す。このとき鎖状部分だけの局部融解も起り，通常の層構造への相転移と競合する。

これらの研究結果は，X線的方法のみでは決定困難な長鎖脂肪酸の構造を，光学活性体の存在を巧みに利用し，異なる集合状態についての研究から構造に関する情報量をふやすという手法により，最も合理的と考えられるモデルの設定に成功したもので，他の同様な系における構造の推定を可能ならしめるものであって，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。