

生体膜モデルとしての長鎖飽和脂肪酸金属塩の構造と リोटロピック相転移

Structure and lyotropic phase transition of metal salts of long chain saturated fatty acids as model compounds of biomembrane

代表研究者 東京農工大学工学部助手 石岡 努
Assist. Prof., Faculty of Tech., Tokyo Univ. of Agric. and Tech.
Tsutomu ISHIOKA

The structural transition behavior of potassium soaps (99% purity), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{K}$ ($n=14, 16, 18, 20$), having low water contents less than 10 wt% was investigated by both DSC and vibrational spectroscopies. Nine phases from crystal ($I < 80^\circ\text{C}$) to liquid crystal ($260^\circ\text{C} < IX$) were observed for $n=14$ and 16 by thermal measurements. An additional phase I' ($I < I' < II$) was found for $n=18$ and 20. The structural changes of the alkyl chains accompanied by these transitions were investigated by using IR and Raman methods. With increase in temperature, the intensities of the IR methylene progressive bands which were characteristic of all-*trans* conformation decreased and conformational defect bands ascribed to *gt*-, *gg*-, and *gtg'* conformations, were observed in phases I' , II, and III for $n=14\sim 20$. These indicate the onset of a partial melting of the chains in these phases. At the transition from phase III to IV, the chains entered liquid-like conformations. The result was also confirmed by the Raman spectra.

研究目的

偶数員無水カリウム石鹸, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{K}$ (ここで n はメチレン基の数) は昇温に伴い連続的な相転移を結晶相から液晶相まで行う¹⁾. $n=10\sim 16$ の最低温結晶相は三斜晶 B 型 (空間群 $P\bar{1}$) に相当する。単位格子は全トランスコンホメーションを取る 2 本の分子鎖を含む。分子鎖は互いに平行に並び三斜晶 T_1 副格子をとる。昇温に伴い $50\sim 80^\circ\text{C}$ で B 型は単斜晶 C 型 ($P2_1/a$) に転移する。C 型中で分子はメチル基末端に部分的なコンホメーション欠陥を持つと推定されている。さらに昇温することにより $170\sim 195^\circ\text{C}$ で $n=12\sim 16$ において結晶相から 2 次元の rectangular または oblique 格子への転移を生ずる。格子は $270\sim 280^\circ\text{C}$ においてラメラ液晶相へ転移する。X 線回折や NMR 法などいくつかの実験方法を用いたこれらの相中での分子構造の検討が行われているが、詳細な分子構造転移、特にこれらの連続した転移に伴うアルキル鎖の融解過程に関してはこれ

までに明らかにされていない。本研究で我々は $n=14, 16, 18, 20$ のカリウム石鹸中でのアルキル鎖の融解挙動を示差走査熱量計 (DSC), 赤外, ラマン法を用い明らかにすることを目的とする。

研究経過と成果

$n=14\sim 20$ のカリウム石鹸は偶数員飽和脂肪酸 (Sigma 社, 99%) を用い 70°C に保ったエタノール溶液中で炭酸カリウムを滴下することにより合成した。生成物はジエチルエーテル中で溶液を再沈し 100°C で 24 時間真空乾燥した。中和は赤外スペクトルにより確認した。含水量は元素分析により数 wt% と求まった。

DSC 測定は理学 DSC により密封パンを用い昇温速度 10 K/min で行った。転移温度とエンタルピー変化を七つの標準物質: 四塩化炭素, ベンゼン, ナフタレン, 安息香酸, インジウム, すず, 鉛を用いて校正した。赤外測定は日本分光 IR-810 分光光度計を用いて行った。波数校正をインデンを用い行った。IR 測定用試料は KBr 錠剤法

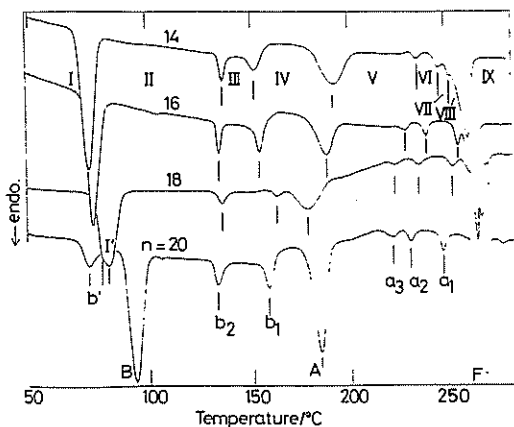


Fig. 1. DSC curves for $n=14\sim 20$.

Table 1. Transition temperatures, enthalpy, and entropy changes for $n=20$

	t (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K·mol)
I \rightarrow I'	342.0	2.5	7.2
I' \rightarrow II	361.1	14.9	41.2
II \rightarrow III	403.2	1.8	4.5
III \rightarrow IV	427.7	2.3	5.4
IV \rightarrow V	450.2	12.3	27.2
V \rightarrow VI	488.8	0.5	1.1
VI \rightarrow VII	501.3	0.6	1.2
VII \rightarrow VIII	519.4	1.0	1.9
VIII \rightarrow IX	538.6	9.4	17.5

を用いた。ラマン測定は日本分光 R-800 ダブルモノクロメーターを使い Ar^+ レーザーの 514.5 nm 励起線を用いた。ガラスキャピラリー中に封入した粉末試料をラマン測定に使用した。IR, ラマン測定時の昇温速度は 10 K/min とした。熱平衡に致らしめるため、測定は温度設定後 1 時間後に行った。

$n=14, 16, 18, 20$ の DSC 測定の結果を Fig. 1 に示す。室温から 280°C までの昇温に伴い、 $n=14, 16$ で 8 個の、 $n=18, 20$ で 9 個の吸熱ピークが測定された。Cingolani らに従い²⁾、Fig. 1 に示すようにこれらの転移を b' から F までの記号で表した。これらの温度、エンタルピー、エントロピー変化は $n=14, 16, 18$ で Cingolani らが得たものと実験誤差内で一致した。 $n=20$ の値は

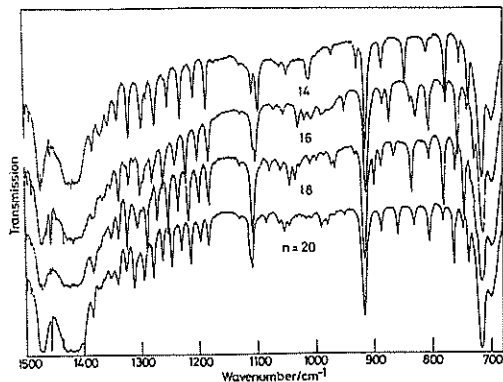


Fig. 2. IR spectra for $n=14\sim 20$ in the 700~1400 cm^{-1} region at room temperature.

Table 1 に示した。 $n=14, 16$ の 9 個の相を相 I (結晶相) から相 IX (ラメラ液晶相) と表した。 $n=18, 20$ では付加的な相 I' が測定された。 $n=14\sim 20$ の相 I の結晶構造は X 線粉末パターンの解析により三斜晶 B 型に帰せられたが、 $n=18, 20$ の相 I' の結晶構造は現段階で不明である。転移 A は結晶相から 2 次元格子相への転移、F は格子からラメラ液晶相への転移に帰属された。

これらの転移に伴うアルキル鎖の構造変化を明らかにするために IR, Raman スペクトルの温度変化を測定した。第一に、 $n=14\sim 20$ の室温におけるスペクトルを測定し (Fig. 2) それらの帰属を基準振動計算により行った。計算は Wilson の GF 行列法により本学の NEC 大型計算機 (ACOS 1000) を用いた。分子は全トランスコンホメーションをとり点群 C_s に属すると仮定した。C-C-C, C-C-H, H-C-H 結合角をテトラヘドラルとし C-C, C-H 結合長をそれぞれ 1.54, 1.093 Å と仮定した。C-C-O, O-C-O 結合角は 120° とし C-O 結合長を 1.27 Å³⁾ とした。CH₂(CH₂)_n 基の力の定数は normal パラフィンに対し Snyder が導いた valence force constants (calculation V)⁴⁾ を用いた。C₆H₅ 基の力の定数と全ての C-C 結合まわりの torsional constants は梅村の値を用いた⁵⁾。COO⁻ 基に関しては、中村により導かれた Urey-Bradley force constants³⁾ を valence force constants に変換した⁶⁾ものを初期値として、試行錯誤法により実測値と計算値が一致する

Table 2. Observed and calculated frequencies (cm^{-1}) for $n=14$
A' mode

$\nu_{\text{obs.}}$	Relative intensity ^a	$\nu_{\text{calc.}}$	P.E.D. (%) ^b
1417	s	1414	δ (44), W (22), R (15), $\nu_s(\text{COO})$ (14)
		1410	W (54), R (30), δ (13)
		1404	W (60), R (30)
		1394	W (60), R (27), δ (11)
1385	m	1383	W (61), R (25), δ (10)
		1373	U (70), W (15), R (11)
1367	m	1367	W (59), R (17), U (16)
1357	m	1351	W (73), R (16)
1340	m	1332	W (80), R (11)
1322	m	1312	W (86)
1299	m	1294	W (89)
1276	m	1276	W (87)
1253	m	1257	W (83)
1232	m	1235	W (78), ω (11)
1209	m	1208	W (76), ω (10)
1188	m	1181	W (83)
1130	w	1129	R (39), ω (33), W (13)
1099	m	1093	R (41), ω (27), W (21)
		1069	R (81), W (17)
		1067	R (78), W (15)
		1065	R (76), W (17)
1061	w	1061	R (82), W (17)
		1058	R (80), W (17)
		1054	R (82), W (11)
1049	w	1050	R (66), W (15), ω (15)
		1033	R (75), W (10), ω (10)
1014	m	1017	R (80), W (10)
998	vw	1000	R (72), ω (13)
		983	R (80), ω (11)
		973	R (78), ω (12)
917	m	891	R (47), β (33)
889	m	888	R (49), $\delta(\text{COO})$ (39)

ように調整した。アルキル鎖のコンホメーション変化に敏感な $700\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ のメチレンプログレッション領域の計算振動数を $n=14\sim 20$ に対してそれぞれ Table 2~5 に示した。測定されたプログレッションバンドの振動数は全トランスコンホメーションに帰属されたが、上記の力の定数は CH_2 wagging モードに対しわずかに高い計算振動数を与えた⁷⁾。帰属は $n=14, 16$ に対する後藤、竹中のもの⁸⁾と CH_3 rocking バンドを除いてほぼ同一であった。

Table 2. continued

A'' mode			
$\nu_{\text{obs.}}$	Relative intensity ^a	$\nu_{\text{calc.}}$	P.E.D. (%) ^b
		1302	T (96)
		1302	T (97)
		1300	T (98)
		1299	T (95)
		1297	T (97)
		1296	T (100)
		1294	T (90)
1289	w	1286	T (85), P (12)
		1274	T (79), P (17)
1258	vw, sh	1259	T (72), P (23)
		1241	T (62), P (32)
		1219	T (49), P (43)
		1196	P (59), T (30)
1174	vw	1177	P (82)
1109	m	1103	T (64), P (32)
1043	vw, sh	1036	T (88), P (10)
1011	m	1005	T (70), P (24)
973	w	968	T (56), P (35)
931	m	930	P (45), T (45)
889	m	890	P (54), T (36)
849	m	851	P (62), T (28)
812	w	813	P (69), T (21)
779	m	778	P (76), T (15)
755	m	745	P (82), T (11)
739	m	718	P (88)
727	w, sh	695	P (92)
		679	P (96)
		667	P (96)
716	s	661	P (100)

^a s, m, w, v, sh mean strong, medium, weak, very, and shoulder.

^b P. E. D.=potential energy distribution where W, R, P, T, U, β , ω , δ , $\nu_s(\text{COO})$, and $\delta(\text{COO})$ indicate methylene wagging, C-C stretching, methylene rocking-twisting, twisting-rocking, methyl symmetric bending, rocking, C-C-C bending, methylene bending, carboxylate symmetric stretching, and bending, respectively.

第二に、昇温に伴うコンホメーション変化を検討した。Fig. 3 に示したように $n=16$ で昇温に伴い相 I から II への転移において全トランスコンホメーションに帰属されるプログレッションバンドの強度が減少する。1348, 1077, 932, 867, 855, 772, 752 cm^{-1} (Fig. 3 に asterisks で示した) に

Table 3. Observed and calculated frequencies
(cm^{-1}) for $n=16$

A' mode				
$\nu_{\text{obs.}}$	Relative intensity	$\nu_{\text{calc.}}$	P. E. D. (%)	
1419	s	1416	W (45), R (27), δ (17)	
		1413	W (40), δ (28), R (23)	
		1408	W (53), R (28), δ (16)	
		1401	W (57), R (28), δ (13)	
		1391	W (60), R (26), δ (11)	
1385	w	1380	W (60), R (23)	
1371	vw, sh	1372	U (77), W (11)	
1364	w	1364	W (66), R (18)	
1355	w	1348	W (75), R (15)	
1340	m	1331	W (81), R (10)	
1323	m	1314	W (86)	
1303	m	1298	W (88)	
1283	m	1282	W (88)	
1263	m	1266	W (86)	
1244	m	1245	W (82), ω (10)	
1224	m	1227	W (78), ω (11)	
1205	m	1203	W (77), ω (10)	
1185	m	1178	W (86)	
1130	w	1127	R (39), ω (34), W (11), β (10)	
			1096	R (40), ω (28), W (20)
1104	m	1072	R (74), W (18)	
			1071	R (80), W (18)
1072	w	1069	R (74), W (20)	
			1066	R (81), W (17)
			1063	R (76), W (16)
			1062	R (75), W (17)
			1061	R (78), W (16)
			1048	R (69), ω (13), W (13)
			1037	R (78), W (10)
1056	w	1019	R (84)	
			1009	R (65), ω (17), W (13)
1030	w	992	R (82)	
			975	R (73), ω (15), W (10)
1003	vw	969	R (80), ω (11)	
			917	m
991	w	890	R (48), β (32)	
			888	w
888	w	888	R (48), $\delta(\text{COO})$ (40)	

新たなバンドが出現する。相 II から III への転移においてプログレッションバンドの強度はさらに減少し、相 II で測定された新たなバンドの強度も減少、わずかに detectable となる。相 IV 以上の温度で、これらのすべてのバンドは smear out される。 $n=14, 18, 20$ に関しても同様なスペクトル変化が測定された。 $n=14\sim 20$ の相 I', II, III で測

Table 3. continued

A'' mode			
$\nu_{\text{obs.}}$	Relative intensity	$\nu_{\text{calc.}}$	P. E. D. (%)
		1302	T (92)
		1302	T (96)
		1300	T (97)
		1300	T (96)
		1298	T (95)
1297	m, sh	1297	T (99)
		1296	T (100)
1291	w	1294	T (90)
		1287	T (86), P (12)
1280	w, sh	1278	T (81), P (16)
		1265	T (75), P (22)
1259	w, sh	1250	T (67), P (28)
		1232	T (57), P (37)
1219	vw, sh	1212	P (49), T (43)
		1192	P (64), T (25)
1173	vw	1176	P (85)
		1102	T (64), P (32)
1042	vw	1039	T (90)
		1020	w
1020	w	1014	T (75), P (21)
		987	w
987	w	982	T (62), P (32)
		951	w
951	w	948	T (51), P (41)
		914	vw, sh
914	vw, sh	914	P (49), T (41)
		877	m
877	m	879	P (57), T (34)
		841	m
841	m	844	P (64), T (27)
		809	m
809	m	811	P (70), T (21)
		780	m
780	m	779	P (76), T (16)
		759	m
759	m	750	P (82), T (12)
		743	m
743	m	725	P (87)
		704	P (91)
732	m	704	P (91)
		687	P (94)
716	s	674	P (97)
		665	P (99)
716	s	660	P (100)

定された新たなバンドを Table 6 にまとめた。

相 I', II, III において測定された新たなバンドを normal アルカンのコンホメーション欠陥バンドと比較することにより構造転移挙動を検討した。normal アルカンの欠陥モードの局在的性質よりそれらは今回の場合のような同一の class の分子の間で well transferable であると思われる。欠陥モードの振動数は末端ゴーシュ (gt -ここで g と t はゴーシュとトランスをそれぞれ表し、ダッシュは残りの鎖が全トランスかそれに近いコンホメーションを取ることを示す)、ダブルゴーシュ

Table 4. Observed and calculated frequencies
(cm^{-1}) for $n=18$
A' mode

$\nu_{\text{obs.}}$	Relative intensity	$\nu_{\text{calc.}}$	P.E.D. (%)		
1417	s	1414	δ (49), W (18), R(13)		
		1410	W (61), R (33)		
		1406	W (59), R (31)		
		1400	W (60), R (29), δ (10)		
		1393	W (61), R (27), δ (10)		
		1384	W (62), R (25)		
1385	m	1374	W (41), U (34), R (18)		
1373	w	1371	U (50), W (33), R (12)		
		1360	W (70), R (18)		
1352	w	1346	W (76), R (14)		
1340	m	1331	W (81), R (10)		
1324	m	1315	W (86)		
1307	m	1301	W (88)		
1289	m	1287	W (89)		
1272	m	1272	W (87)		
1253	m	1257	W (83)		
1236	m	1240	W (79), ω (11)		
1219	m	1221	W (76), ω (12)		
1201	m	1199	W (76), ω (11)		
1185	m	1176	W (86)		
1131	w	1131	R (40), ω (35), W (10)		
1108	m	1104	R (39), ω (29), W (21)		
1078	w	1074	R (50), ω (21), W (21)		
		1067	R (81), W (16)		
		1067	R (79), W (17)		
		1065	R (80), W (16)		
		1063	R (82), W (17)		
		1059	R (82), W (17)		
1060	w	1057	R (78), W (16)		
		1056	R (79), W (15)		
		1054	R (81), W (11)		
		1037	R (84)		
		1035	w	1037	R (84)
		1026	vw	1031	R (61), ω (18), W (16)
1009	w	1015	R (85)		
998	w	1000	R (69), ω (16), W (11)		
986	vw	991	R (81)		
		974	R (77), ω (13)		
972	w	971	R (80), ω (12)		
917	m	891	R (47), β (33)		
888	w	888	R (49), $\delta(\text{COO})$ (40)		

(gg-) キンク (gtg') コンホメーションに対し normal アルカンに関する基準振動計算により求められている^{9)~11)}。これらの解析に基づき、相 I', II, III で測定された新たなバンドは Table 6 に示す様に帰属された。これはメチル基末端にコンホ

Table 4. continued

A'' mode					
$\nu_{\text{obs.}}$	Relative intensity	$\nu_{\text{calc.}}$	P.E.D. (%)		
1300	w	1302	T (96)		
		1302	T (96)		
		1301	T (96)		
		1300	T (97)		
		1298	T (98)		
		1298	T (95)		
		1297	T (98)		
		1296	T (99)		
		1294	T (90)		
		1283	vw, sh	1288	T (86), P (12)
1280	T (81), P (16)				
1270	T (76), P (20)				
1257	T (70), P (26)				
1242	T (62), P (33)				
1225	T (52), P (41)				
1206	P (53), T (39)				
1188	P (69), T (22)				
1172	vw			1176	P (87)
1095	vw			1103	T (64), P (32)
1044	w	1041	T (92)		
		1020	T (78), P (18)		
		993	T (66), P (29)		
		967	w	963	T (56), P (38)
		933	vw	932	T (47), P (46)
		900	m	901	P (53), T (39)
		868	w	870	P (59), T (32)
		836	m	839	P (65), T (26)
		807	w	809	P (71), T (21)
		781	m	780	P (77), T (16)
716	s	761	m	754	P (82), T (12)
		746	m	731	P (86)
		735	w, sh	711	P (90)
		726	m, sh	694	P (93)
		681	P (96)		
		671	P (97)		
		664	P (99)		
		660	P (100)		

メーション欠陥が存在することを示している。鎖長が伸びると $n=20$ に対し gtg' コンホメーションが現れる。現段階では帰属のできないいくつかのバンドが残った。プログレッションバンドの強度の減少と欠陥バンドの出現の結果から、 $n=14$ ~20 について相 I', II, III 中でコンホメーションの乱れが進みこれらのバンドの消失から相 IV より高温側で鎖は液体状態へ移ることが結論され

Table 5. Observed and calculated frequencies
(cm^{-1}) for $n=20$
A' mode

$\nu_{\text{obs.}}$	Relative intensity	$\nu_{\text{calc.}}$	P.E.D. (%)
1420	s	1414	δ (49), W (18), $\nu_s(\text{COO})$ (15), R (13)
		1411	W (61), R (34)
		1407	W (60), R (32)
		1403	W (60), R (30)
		1396	W (60), R (28)
		1389	W (62), R (26)
1385	vw	1380	W (60), R (24)
1372	vw	1373	U (58), W (25), R (13)
		1368	W (54), U (22), R (16)
1362	vw	1357	W (71), R (17)
1352	w	1344	W (76), R (14)
1340	w	1330	W (82), R (10)
1326	w	1316	W (86)
1311	m	1303	W (88)
1293	m	1290	W (89)
1277	m	1278	W (88)
1261	m	1265	W (85)
1246	m	1250	W (82), ω (10)
1229	m	1234	W (78), ω (11)
1214	m	1216	W (76), ω (12)
1197	m	1195	W (76), ω (10)
1183	m	1175	W (87)
1130	w	1131	R (41), ω (36)
1111	m, sh	1107	R (39), ω (30), W (21)
		1079	R (46), ω (24), W (22)
		1068	R (80), W (16)
		1068	R (81), W (17)
		1065	R (80), W (17)
		1064	R (78), W (16)
1063	w	1062	R (80), W (13)
		1061	R (80), W (16)
		1058	R (81), W (17)
1054	w	1056	R (83), W (17)
		1050	R (84)
1045	w	1045	R (64), ω (16), W (15)
1031	vw	1033	R (75), ω (10), W (10)
1026	vw	1021	R (81)
1008	vw	1009	R (67), ω (15), W (12)
		996	R (83)
980	w	986	R (73), ω (14)
		973	R (81), ω (11)
968	vw	969	R (78), ω (12)
917	m	889	R (49), β (31)
888	m	888	R (49), $\delta(\text{COO})$ (40)

Table 5. continued

A'' mode			
$\nu_{\text{obs.}}$	Relative intensity	$\nu_{\text{calc.}}$	P.E.D. (%)
		1303	T (95)
1305	w	1302	R (96)
		1302	T (95)
		1301	T (96)
		1300	T (97)
		1299	T (95)
		1298	T (96)
		1297	T (99)
		1296	T (100)
		1294	T (89), P (10)
		1289	T (85), P (13)
1284	w	1281	T (81), P (17)
		1271	T (77), P (21)
		1259	T (71), P (27)
		1246	T (65), P (33)
		1230	T (56), P (42)
		1212	P (53), T (46)
		1194	P (86), T (12)
		1179	P (86), T (12)
1108	m	1103	T (64), P (32)
1184	w	1086	T (75), P (24)
1037	vw	1040	T (90), P (10)
1018	vw	1018	T (75), P (24)
		993	T (43), β (31), P (24)
990	w	988	β (50), T (30), P (16)
950	vw	962	T (54), P (43)
920	m, sh	932	P (51), T (46)
		902	P (58), T (39)
859	m	872	P (64), T (33)
832	m	842	P (69), T (28)
806	m	815	P (75), T (23)
782	m	787	P (79), T (18)
763	m	762	P (83), T (14)
749	w	739	P (87), T (11)
739	m	719	P (90)
731	w, sh	702	P (93)
		688	P (95)
		677	P (97)
		669	P (98)
		663	P (99)
716	s	660	P (100)

た。

この構造転移を確認するために、Fig. 4 に示すようにラマンスpekトルの温度依存性を測定した。1000~1500 cm^{-1} 領域におけるアルキル鎖のラマンスpekトルは鎖のコンホメーション秩序

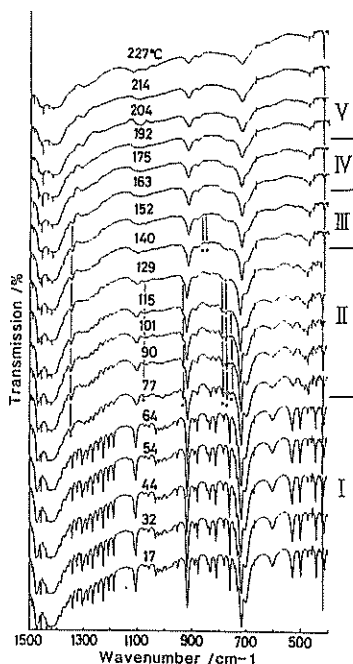


Fig. 3. Temperature dependence of IR spectrum for $n=16$ in the $400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ region.

Table 6. Frequencies (cm^{-1}) of conformational defect bands observed in phases I', II, and III for $n=14\sim 20$

$n=14$	16	18	20	Assignment	Ref.
1348	1348	1348	1347	$gt-$	9
			1289	(gtg')	10
1116				*	
			1095	(gtg')	10
			1081	*	
1075	1077	1072	1075	$gt-$	9
943				*	
	932	928	933	$(gt-)$	10
	867			$(gt-)$	10
	855			$gg-$	11
770	772	774	776	$gt-$	10
			760	*	
748	752	754		*	

(), uncertain; *, not assigned at the present stage.

に敏感である。1295 cm^{-1} (CH_2 ひねり $t(\text{CH}_2)$), 1170 cm^{-1} (CH_2 横ゆれ $r(\text{CH}_2)$), 1130, 1062 cm^{-1} (対称及び逆対称 C-C 伸縮 $\nu_s(\text{CC}), \nu_a(\text{CC})$)

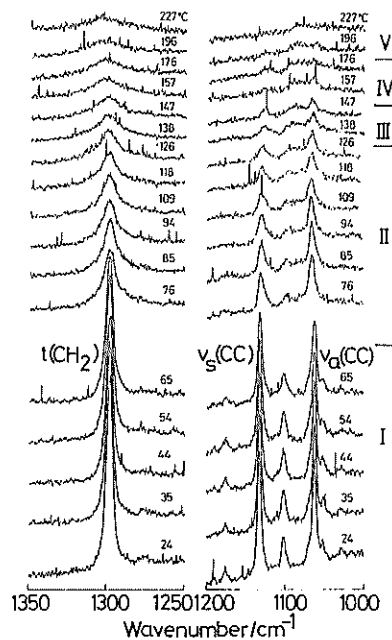


Fig. 4. Temperature dependence of Raman spectra for $n=14$.

バンドの強度はそれぞれの振動モードに特徴的なある長さ以上の全トランス segment の量に比例する。例えば、1295 cm^{-1} バンドは 6 個以上のメチレン単位に、1130 cm^{-1} バンドは 16~20 個以上の単位に、1062 cm^{-1} バンドは 8 個以上の単位によるものである¹²⁾。 $n=14\sim 20$ の室温における $t(\text{CH}_2)$ モードのピーク強度に対するラマン $t(\text{CH}_2), \nu_s(\text{CC}), \nu_a(\text{CC})$ モードのピーク強度¹³⁾の温度依存性を Fig. 5 に示した。昇温に伴い相 I から I' あるいは II への転移において、1130 cm^{-1} バンドの強度 (これは長いメチレン sequences に特徴的なものである) が選択的に減少した。相 II, III の温度において、すべてのバンドの強度 (短いトランス sequences に特徴的なものを含む) が減少する。相 IV 以上の温度において、これらのバンドは smear out された。したがって IR 測定の結果はラマン測定によって確認された。

結論として、IR, Raman 法により $n=14\sim 20$ についてアルキル鎖のコンホメーションの乱れが相 I', II, III 中で進むことが明らかにされた。相 IV 以上の温度で鎖は液体状のコンホメーション

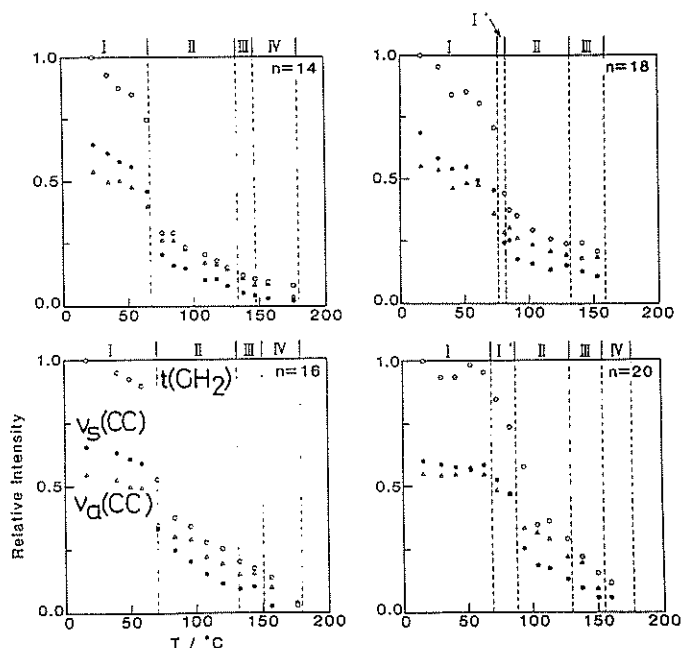


Fig. 5. Temperature dependence of relative peak intensities of Raman spectra for $n=14\sim 20$.

に移る。

今後の課題と発展

本研究では無水飽和脂肪酸カリウム塩、炭素数 16, 18, 20, 22 についての構造相転移挙動を検討した。当初の計画では炭素数 1~31 までの 31 の鎖長の異なる一連のカリウム石鹸について構造研究を行い、IR メチレンプログレッション領域の振動波数に対する末端基効果なども検討する予定であったが、各鎖長試料の合成精製に 2~3 か月を要したため 1 年間の研究期間では四つの鎖長試料についてしか達成し得なかった。今後さらに異なった鎖長の試料について構造研究を含水状態においても進めるとともに、Zn, Ca など二価塩についての検討も行うことにより生体膜の代表的なモデル物質である飽和脂肪酸金属塩+水系全体としての系統だった構造転移挙動が明らかとなるであろう。

文 献

1) D. M. Small, "Handbook of Lipid Research", vol. 4, Plenum Press, New York and London, 1986.

2) A. Cingolani, G. Spinolo, M. Sanesi and P. Franzosini, *Z. Naturforsch.*, **35a**, 757 (1980).
 3) K. Nakamura, *Nippon Kagaku Zasshi*, **79**, 1411 (1958).
 4) J.H. Schachtschneider and R.G. Snyder, *Spectrochim. Acta*, **19**, 117 (1963).
 5) J. Umemura, *J. Chem. Phys.*, **68**, 42 (1978).
 6) T. Miyazawa, *Nippon Kagaku Zasshi*, **74**, 915 (1953).
 7) R. G. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.*, **23**, 224 (1967).
 8) R. Gotoh and T. Takenaka, *Nippon Kagaku Zasshi*, **84**, 392 (1963).
 9) M. Maroncelli, S. P. Qi, H. L. Strauss and R. G. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6237 (1982).
 10) P. Jona, M. Gussoni and G. Zerbi, *J. Appl. Phys.*, **57**, 834 (1985).
 11) Y. Kim, H. L. Strauss and R. G. Snyder, *J. Phys. Chem.*, **93**, 485 (1989).
 12) M. Kobayashi, *J. Mol. Struct.*, **126**, 193 (1985).
 13) G. R. Strobl and W. Hagedorn, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1181 (1978).

発表論文

報文

1) M. Kobayashi and T. Ishioka: Application of Raman microprobe technique to the study of organic polymers and long chain compounds,

- Vibrational Spectra and Structure*, **17B**, 369~390 (1989).
- 2) T. Ishioka: Structural transition behavior of potassium stearate, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **32**, 195~198 (1989).
 - 3) Y. Chatani, Y. Yakura and T. Ishioka: Crystal structure of poly(ethyleneimine)-acetic acid complex, *Polymer*, **31**, 208~211 (1990).
 - 4) T. Ishioka and M. Kobayashi: Small-angle X-ray scattering study for structural changes of the ion-cluster in a zinc salt of an ethylene-methacrylic acid ionomer on water absorption, *Macromolecules*, **23**, 3183~3186 (1990).
 - 5) T. Ishioka and H. Fukasawa: Structural transition behavior of potassium salts of saturated fatty acids, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOK}$ ($n=14, 16, 20$), *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **33**, 151~154 (1990).
 - 6) T. Ishioka: Structural transition behavior of potassium salts of saturated fatty acids, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{K}$ ($n=14, 16, 18, 20$), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2174~2182 (1991).
 - 7) Y. Chatani, Y. Shimane, Y. Inoue, T. Inagaki, T. Ishioka, T. Ijitsu and T. Yukinari: Structural study on syndiotactic polystyrene 1. Polymorphism, *Polymer*, in press.
 - 8) T. Ishioka and M. Kobayashi: Infrared study on intra-multiplet structural change in a zinc salt of an ethylene-methacrylic acid ionomer on water absorption, *Macromolecules*, in preparation.
 - 9) T. Ishioka: Structural study of potassium pentadecanoate, *J. Mol. Struct.*, in preparation.
- 総 説
- 石岡 努: 含イオン長鎖化合物の構造および転移挙動, *海外高分子研究*, **36**, 238~239 (1990).
- 口 頭 発 表
- 1) 石岡 努, 茶谷陽三, 小林雅通: エチレン-メタクリル酸イオノマー Zn 塩の吸湿に伴う X 線小角散乱変化, 第 38 回高分子討論会, 福井 (1989).
 - 2) 石岡 努, 深沢博之, 茶谷陽三: 長鎖飽和脂肪酸カリウム塩, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOK}$ ($n=14, 16, 20$), の構造相転移, 日本化学会第 59 回春季年会, 神奈川 (1990).
 - 3) 石岡 努, 深沢博之, 茶谷陽三: 長鎖飽和脂肪酸カリウム塩, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOK}$ ($n=14, 16, 18, 20$), の構造相転移, 第 39 回高分子年次大会, 京都 (1990).
 - 4) 後藤 覚, 茶谷陽三, 石岡 努: ナフタレン環を含むポリエステルの構造, 第 39 回高分子年次大会, 京都 (1990).
 - 5) 丸山博義, 石岡 努, 茶谷陽三, 浅沼 正, 潮村哲之助: シンジオタクチックポリプロピレンの分子, 結晶構造, 第 39 回高分子討論会, 名古屋 (1990).
 - 6) 島根幸朗, 井上裕子, 稲垣智子, 石岡 努, 茶谷陽三: シンジオタクチックポリスチレンの構造化学的研究, 第 39 回高分子討論会, 名古屋 (1990).
 - 7) 石岡 努, 館 範治, 深沢博之, 茶谷陽三: ペンタデカン酸カリウム塩の構造化学的研究, 第 40 回高分子年次大会, 京都 (1991).