

# n-ペンタデカン酸およびn-ヘプタデカン酸の B'型 $\rightleftharpoons$ C'型可逆相転移

森下 浩史・小林 雅通\*・佐藤 清隆\*\*  
近藤 寛・マルトサキル スハルト

長崎大学教育学部化学教室  
(平成6年10月31日)

## On the B' $\rightleftharpoons$ C' Reversible Phase Transition of n-Pentadecanoic Acid and n-Heptadecanoic Acid

Hirofumi MORISHITA, Masamichi KOBAYASHI\*, Kiyotaka SATO\*\*  
Hiroshi KONDO and Martosakir SUHARTO

Department of Chemistry, Faculty of Education  
Nagasaki University, Nagasaki 852, Japan  
(Received Oct 31, 1994)

### Abstract

A reversible solid-state phase transition from the B' to C' form has been found in an odd number n-fatty acids. Structural changes on this phase transition of n-pentadecanoic acid and n-heptadecanoic acid were investigated by means of polarized infrared spectroscopy using an oriented specimens. The polarized infrared spectra of n-heptadecanoic acid before (B' form) and after (C' form) the phase transition show clear dichroism. The infrared spectral results showed that the B'  $\rightleftharpoons$  C' transition accompanied by a transformation of a subcell direction would proceed through an intermediate phase of the hexagonal H' subcell structure.

---

\* 大阪大学 理学部

\*\* 広島大学 生物生産学部

## 1. はじめに

生体膜はリン脂質の二重層膜をこれらの構造の基本としている。生体膜機能の発現には膜の流動性が大変重要な働きをする。この性質は生体膜を構成するたんぱく質や脂質の主構成成分である高級脂肪酸の種類や組み合わせにもよるが、温度など外的条件によっても変わる。高級脂肪酸の固体物性を支配する要因には、両親媒性や分子鎖長の他、アルキル鎖部位がとる多彩な充填構造や分子鎖軸周りの回転的揺ぎ運動などが深く関与する。

高級脂肪酸の液体および固体ではカルボキシル基同志の水素結合により二量体を形成し、これを単位として積層構造をとる。その1つのラメラ内で二量体がとる単位胞構造の違いにより、数種の結晶変態(ポリモルフ)を生じる。偶数員の飽和脂肪酸ではA, B, CおよびE型の4種, 奇数員のそれではA<sup>(1-3)</sup>, B<sup>(4-6)</sup>およびC'型<sup>7)</sup>の3種のポリモルフが知られている。尚, A型にはA-super<sup>8)</sup>, A<sub>1</sub><sup>9)</sup>, A<sub>2</sub><sup>10)</sup>, A<sub>3</sub><sup>10)</sup>の亜種がある。

我々はこれまでアルカン, 脂肪酸, アミン類の第4アンモニウム塩についての熱力学的安定性や相転移挙動などについて検討してきた。これらの化合物には種々の相転移がある。これらの中で, 可逆的な熱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大変興味深い。奇数員飽和脂肪酸ではA'  $\rightleftharpoons$  C'型およびB'  $\rightleftharpoons$  C'型で可逆固相転移<sup>11-14)</sup>を起すことが知られている。これに対して, 偶数員の固相転移(A  $\rightarrow$  C型, B  $\rightarrow$  C型, E  $\rightarrow$  C型)は何れも不可逆であり, 可逆的な固相転移は特殊な系に限られている。デカン酸のC型が134Kで示す一次的な相転移,<sup>15)</sup> C<sub>14</sub>酸, C<sub>16</sub>酸, C<sub>18</sub>酸が約150Kで示すA<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  A<sub>3</sub>型相転移<sup>10)</sup>が知られているに過ぎない。後者の場合は, 赤外吸収スペクトルの解析からカルボキシル基の分子鎖周りの回転的揺ぎや水素結合の再構成を伴う転移であることが明らかにされている。

最近, 奇数員飽和脂肪酸に特異な誘電緩和現象があることが分ってきた。この事象に興味を曳かれたこともあって, またこれまでの研究の一環として, 本報ではn-ペンタデカン酸およびn-ヘプタデカン酸がそれぞれ融点直下近傍で示すB'  $\rightleftharpoons$  C'型の可逆固相転移の転移機構について, DSCの測定結果を基にラマン, 赤外の振動分光法により検討することとした。

## 2. 実 験

### 2-1. 試 料

n-ペンタデカン酸(以下C<sub>15</sub>酸と省略)およびn-ヘプタデカン酸(C<sub>17</sub>酸)は市販品(東京化成, 特級)をヴィグリュウ型分留管を用いた減圧蒸留により精製した。試料の純度(C<sub>15</sub>酸>99.8%, C<sub>17</sub>酸>99.4%)は, 三弗化ホウ素-メタノール溶液を用いて定法<sup>16)</sup>に従ってメチルエステル化し, これをガスクロマトグラフィーにより分析した。

赤外スペクトル用の配向試料は, 2枚のKBr窓板材の間に試料を挟み一旦加熱して試料を融解させたのち, 室温で温度勾配法により結晶化させ作成した。この場合, 結晶の基底面内に結晶軸a軸およびb軸をもつ空間配置をとる。両試料のB'型板状単結晶はヘキサン溶液あるいはアセトン-水系の溶液より結晶化させて作成した。

## 2-2. 測定

ガスクロマトグラフィーはSHIMADZU 11-A型、カラム充填剤はジエチレングリコールサクシネートを用いた。熱測定(DSC)はセイコーDSC20型を用いて行った。赤外スペクトルはJASCO A-3型分散型分光器を用いて測定した。三次元的に配向した薄膜状試料の偏光赤外スペクトルにおける二色性測定は、窓材板面に平行な平面内で試料の結晶成長方向(往々にして線条として観測される)と、この方向に直角な方向の2方向の測定により行った。

## 3. 結果および考察

### 3-1. 奇数員飽和脂肪酸の多形および固相転移

奇数員飽和脂肪酸がとる結晶変態のA', B'およびC'型の分子構造および副格子構造を図1に示す。結晶中のアルキル鎖はエネルギー的に最安定であるオールトランス型コンホメーションをとる。炭素鎖は平面ジグザク構造で、分子鎖軸は一方向に揃う。アルキル鎖の凝集状態には3つの基本的なタイプがある。第1は、常温常圧で斜方晶ポリエチレンがとる配置で、最近接分子の炭素鎖面が互いにほぼ直交している斜方晶ポリエチレン型( $O_{\perp}$ )、第2は、ポリエチレンに応力をかけた時に生じる三斜晶ポリエチレンがとる配置で、全ての炭素鎖面が平行に並んだ三斜晶ポリエチレン型( $T_{//}$ )、第3はn-アルカンの回転相(融点直下の狭い温度範囲で出現する)や高温高压における六方晶ポリエチレン型(H)に見られる配置で、炭素鎖面は分子鎖軸周りの回転的揺ぎにより統計的に等方的に配置された形をとる。尚、飽和脂肪酸の結晶では、アルキル鎖の部位は一般に $O_{\perp}$ あるいは $T_{//}$ の何れかの副格子を構成する。

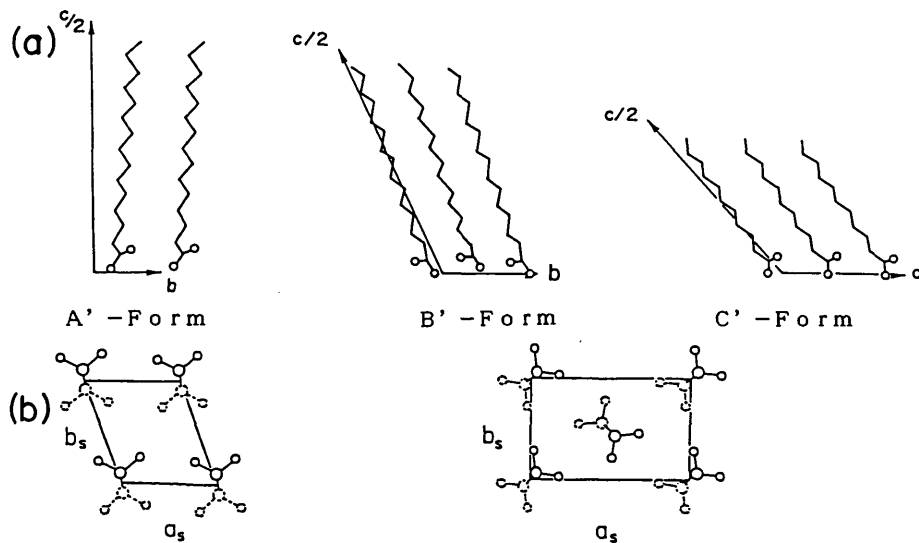


図1 奇数員飽和脂肪酸のポリモルフ

- (a) 結晶構造  
(b) 副格子構造

A'型は偶数員飽和脂肪酸のA型とほぼ同型で三斜晶系の空間群  $P\bar{1}$  をとる。分子鎖の充填様式は  $T_{//}$  副格子をとる。ただし、カルボキシル基二量体がとる平面(安定な8員環を構成)は炭素鎖面と異なる配置をとるため、基底面から約70°傾いている分子鎖は緩くねじれる。B'は三斜晶系で空間群は  $P\bar{1}$  である。分子鎖の充填様式は  $O_{\perp}$  副格子をとる。分子鎖のねじれはA'型よりも少ない。C'型は偶数員飽和脂肪酸のC型と同型の単斜晶系の構造で空間群は  $P2_1/a$  である。分子鎖の充填様式は  $O_{\perp}$  副格子をとる。B'型とC'型では共に  $O_{\perp}$  副格子構造をとるが、主格子に対する分子鎖の傾きが異なっており、B'型は(011)型でC'型は(201)型の空間配置をとる。これらの結晶変態の他D'型が報告されているが、<sup>17)</sup> この結晶の生成条件等の詳細は全く不明で現在ではその存在自体が疑問視されている。

奇数員飽和脂肪酸がとる可逆固相転移<sup>11-14)</sup>について、 $C_{13}$ 酸のA'型単結晶は加熱によりC'型へ可逆的に相転移が起こる。 $C_{15}$ 酸および $C_{19}$ 酸のA'型単結晶はB'型へ不可逆的に相転移を起こし、その後  $B' \rightleftharpoons C'$  型の可逆相転移を生じる。<sup>13)</sup> 尚、偶数員飽和脂肪酸の $C_{18}$ 酸のA型単結晶は約60°CでC型へ不可逆的に相転移する。この様に飽和脂肪酸には多彩な固相転移様式がある。即ち、炭素鎖長や炭素数の偶奇性が結晶の熱力学的安定性に密接に関わっていることを示している。また、これらの可逆転移については、C'型が融点直下の狭い温度域で出現する高温安定相であることから、等方的な構造をとるH型副格子構造が何等かの寄与をしていると考えられる。

### 3-2. 奇数員飽和脂肪酸の熱測定

$C_{15}$ 酸と $C_{17}$ 酸の昇温過程のDSC測定結果を図2に示す。試料は融点より15°C以上高温まで加熱して一旦融解させ、この融体から約1°C/10分の降温で結晶化させたものを用いた。融点直下近傍にB'→C'型転移を示す吸熱ピークが観測された。 $C_{15}$ 酸は転移点46.7°C、転移熱6.4kJmol<sup>-1</sup>、 $C_{17}$ 酸では転移点56.6°C、転移熱2.4kJmol<sup>-1</sup>を観測した。尚、両試料では熱履歴が顕著に現われたので、試料の調製には十分配慮する必要があった。

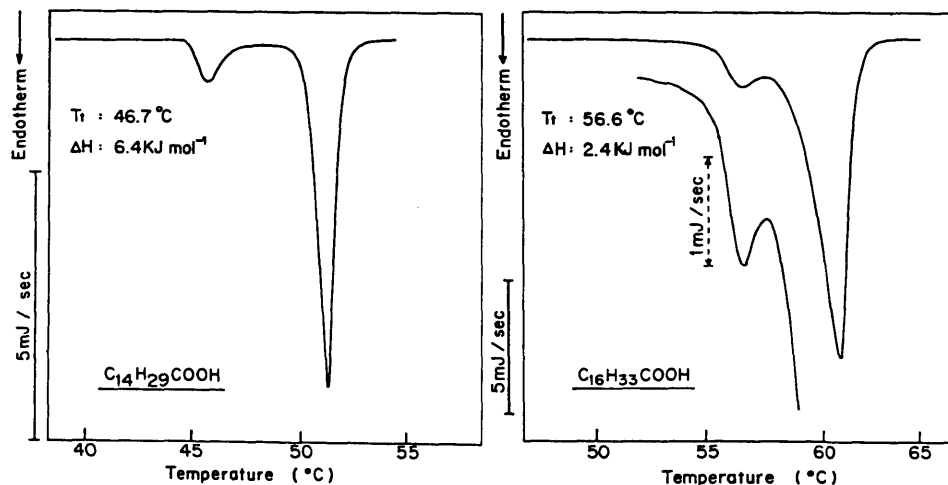


図2 ペンタデカン酸(左)とヘプタデカン酸(右)のDSC測定結果

3-3. n-ヘプタデカン酸のB' ⇌ C'型相転移における赤外、ラマンスペクトル変化

C<sub>17</sub>酸の配向試料における低温相B'型と高温相C'型の赤外スペクトルを図3に示す。破線で示したスペクトルは試料の結晶成長方向に対して電気ベクトルが平行な場合で、実線はこの方向に対して直角方向のスペクトルを示す。低温相の試料を57°Cまで加熱して転移させた高温相においても、試料は失透することもなく明瞭な二色性を示した。これはこの固相転移が、長鎖分子による集合体の特定変異に対する協同的な変動により生じたことを示す。

低温相の赤外スペクトルにおいて、CH<sub>2</sub>の挟み振動 δ(CH<sub>2</sub>) が1473cm<sup>-1</sup> (破線) と1464 cm<sup>-1</sup> (実線) に、また CH<sub>2</sub>の横ゆれ振動 r(CH<sub>2</sub>) でも731cm<sup>-1</sup> (破線) と720cm<sup>-1</sup> (実線) にダブルットとして観測されたので、低温相は O<sub>⊥</sub> 副格子構造をとることが確かめられた。これらのダブルットにおいて高波数側の1473cm<sup>-1</sup>および731cm<sup>-1</sup>のバンドは B<sub>1u</sub> 振動モード (図3の上部図参照) に帰属される。従って、観測された偏光性から、破線で示されたスペクトルは副格子の a<sub>s</sub>軸に平行な成分、実線のスペクトルは b<sub>s</sub>軸に平行な成分を示すことが分る。これらのバンドの偏光性と、1320~1180cm<sup>-1</sup>に観測される CH<sub>2</sub>の縦ゆれ振動 w (CH<sub>2</sub>)のプログレッションバンドの偏光性との関係は、偶数員のC型のものと同じ偏光特性を示した。<sup>18)</sup> 尚、C<sub>3</sub>に対するカルボニル基のコンホーメーション判定の特性バンドとして用いられる COO 変角振動 δ(COO)が690cm<sup>-1</sup>に観測されたことから、低温相ではシス型配座であることが分る。

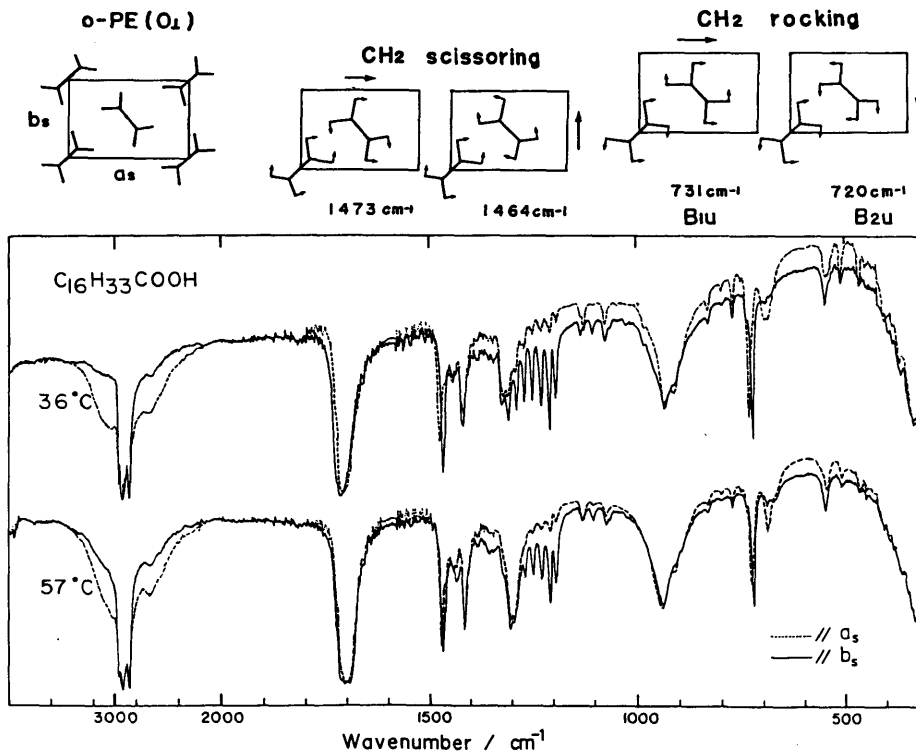


図3 ヘプタデカン酸の低温相(36°C)と高温相(57°C)の偏光赤外スペクトル

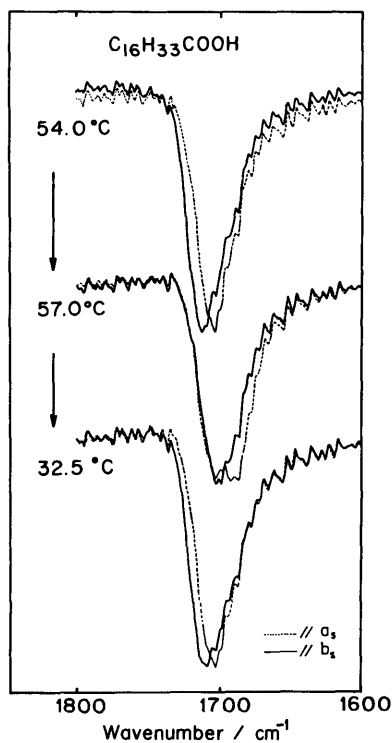


図4 ヘプタデカン酸の $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 域の $\text{B}' \rightleftharpoons \text{C}'$ 相転移における偏光赤外スペクトル変化

この相転移におけるスペクトル変化について、 $\delta(\text{CH}_2)$  および  $r(\text{CH}_2)$  で観測波数に僅かにバンドシフトが観られたが、アルキル鎖由来のバンドの偏光性の関係やバンドパターンに大きな変化は見られなかった。他方、カルボキシル基由来のCO対称伸縮振動 $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 域( $\sim 1700\text{cm}^{-1}$ )、OH面内変角振動 $\beta(\text{OH})$ ( $1291\text{cm}^{-1}$ )、 $\delta(\text{COO})$ 域( $\sim 690\text{cm}^{-1}$ )に著しいスペクトル変化が見られた。図4に $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 域を温度変化させた場合、低温相B'型( $54.0^\circ\text{C}$ ) $\rightarrow$ 高温相C'型( $57.0^\circ\text{C}$ ) $\rightarrow$ 低温相B'型( $32.5^\circ\text{C}$ )の赤外スペクトルの可逆変化を示した。高温相では $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ バンドは波数シフトの他、 $a_s$ 成分のスペクトルでバンドがダブルットを示した。この観測領域のラマン散乱測定で高温相に新たに $1640\text{cm}^{-1}$ のバンド(図5、矢印)を観測した。また、 $\delta(\text{COO})$ 域の赤外スペクトルでも高温相でカルボキシル基のトランス配座を示す $670\text{cm}^{-1}$ バンド(図6、矢印)が観測された。これらのカルボキシル基由来のバンドの変化は、高温相においてシス型配座の他に別のコン

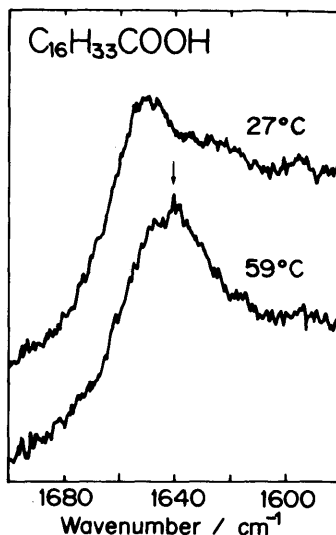


図5 ヘプタデカン酸の $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ 域の低温相( $27^\circ\text{C}$ )と高温相( $59^\circ\text{C}$ )のラマンスペクトル

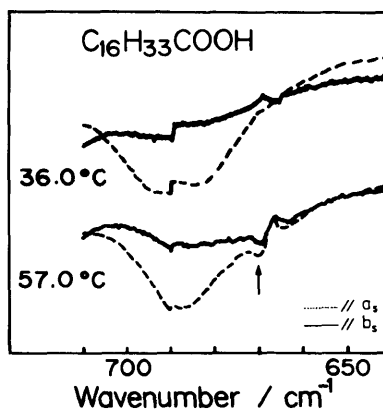


図6 ヘプタデカン酸の $\delta(\text{COO})$ 域の低温相( $36.0^\circ\text{C}$ )と高温相( $57.0^\circ\text{C}$ )の赤外スペクトル

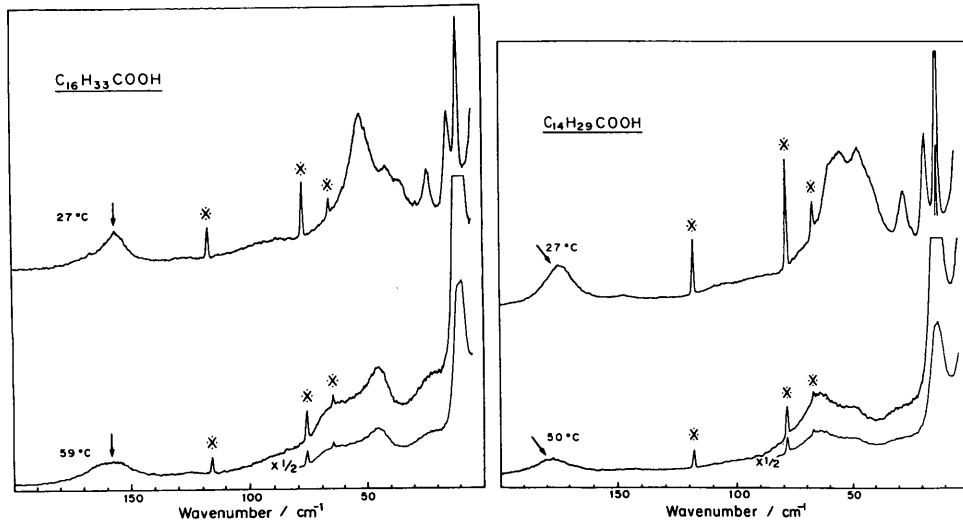


図7 ヘプタデカン酸(左)とペンタデカン酸(右)の低温相と高温相の低波数域ラマンスペクトル  
\*自然放出光

ホーマーが出現したためと解釈できる。

図7にC<sub>17</sub>酸並びにC<sub>15</sub>酸の低温相と高温相の低波数域ラマンスペクトルを示す。この領域では分子の集合状態について豊富な情報を提供してくれる。これらの高温相において、アルキル鎖の縦波音響モード(LAM)のラマンバンド(図7, 矢印)およびその他のバンドも著しくブロードになった。これらの低波数域の測定結果は、高温相で何らかの構造不整が起っていることを示しており、先の赤外スペクトルにおける解釈を支持する。

### 3-4. n-ペンタデカン酸のB' ⇌ C'型相転移挙動

C<sub>15</sub>酸の配向試料の低温相B'型および高温相C'型の赤外スペクトルを図8に示す。C<sub>15</sub>酸の場合も試料は高温相で失透せず二色性を示した。 $\delta(\text{CH}_2)$ および $r(\text{CH}_2)$ のダブルットにおける偏光性と $w(\text{CH}_2)$ バンドの偏光性との関係は、両相共に偶数員飽和脂肪酸のC型と同じ偏光特性パターンを示した。<sup>17)</sup>相転移に伴う赤外スペクトルの変化において、アルキル鎖由来の $\delta(\text{CH}_2)$ 、 $w(\text{CH}_2)$ 、 $r(\text{CH}_2)$ の二色比が全て逆になったことが特に注目される。この二色比の逆転は分子軸に対して分子鎖面が約90°回転したことを示すものである。尚、カルボキシル基由来のバンドについてはC<sub>17</sub>酸の場合と同様の変化が認められている。図9に $\delta(\text{CH}_2)$ および $w(\text{CH}_2)$ 域の低温相B'型(35°C) → (転移開始, 45°C) → 中間相H'型(46°C) → 高温相(47°C)における赤外スペクトルの変化を示す。相転移開始温度45°Cにおけるスペクトルでは僅かに $\delta(\text{CH}_2)$ のダブルット間の分裂幅が狭くなり、 $w(\text{CH}_2)$ の二色比の差が小さくなった。46°Cのスペクトルではこれらの傾向は更に進み、 $\delta(\text{CH}_2)$ はシングレットとなり $w(\text{CH}_2)$ においても二色比を示さなくなった。これらの領域だけでなく全赤外領域でも二色性を示さなくなったことから、46°CにおいてC<sub>15</sub>酸B'型の加熱により等方的な構造が形成されたことを示す。この場合、 $\delta(\text{CH}_2)$ 域のバンドパター

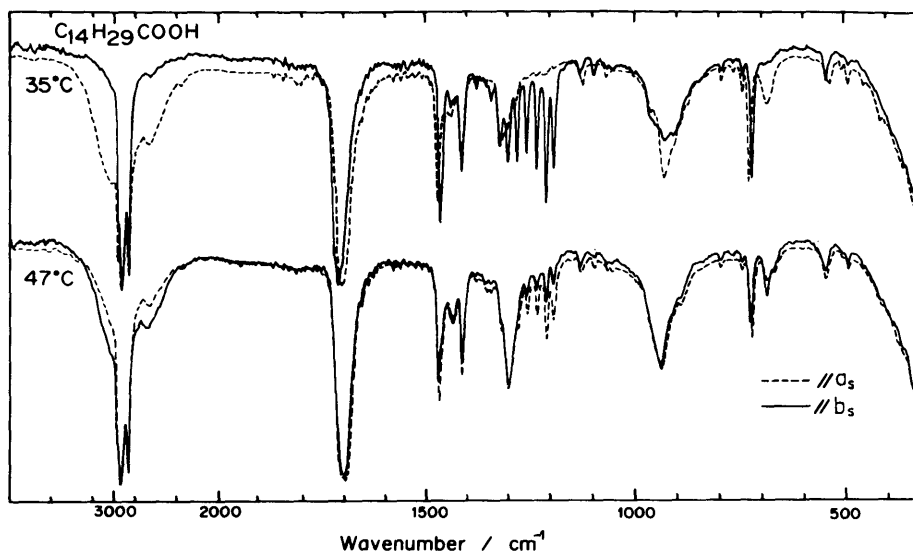


図8 ペンタデカン酸の低温相(35°C)と高温相(47°C)の偏光赤外スペクトル

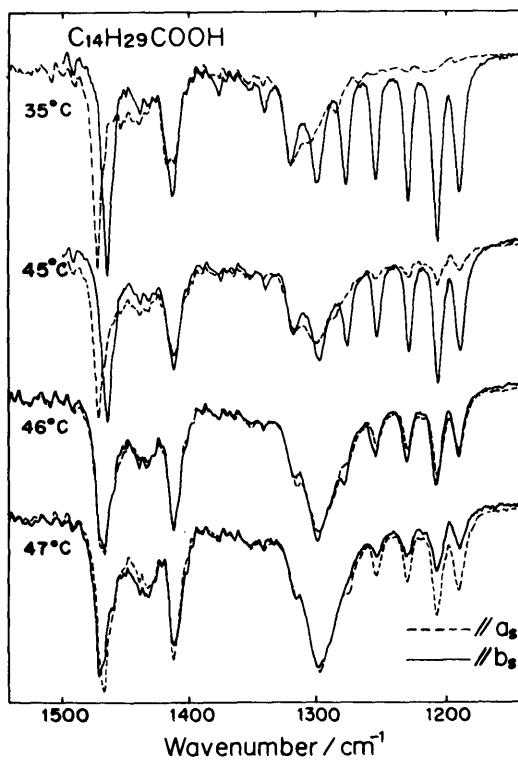


図9 ペンタデカン酸の  $\delta(\text{CH}_2)$  と  $w(\text{CH}_2)$  域の  $\text{B}' \rightleftharpoons \text{C}'$  相転移における偏光赤外スペクトルの変化



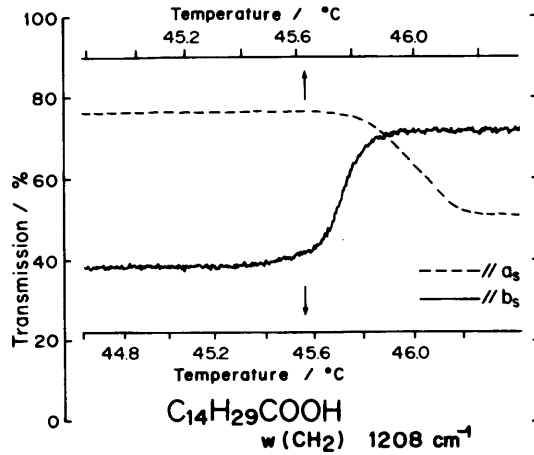


図10 ペンタデカン酸の  $w(\text{CH}_2)1208\text{cm}^{-1}$ 赤外バンドにおける温度変化による透過度変化

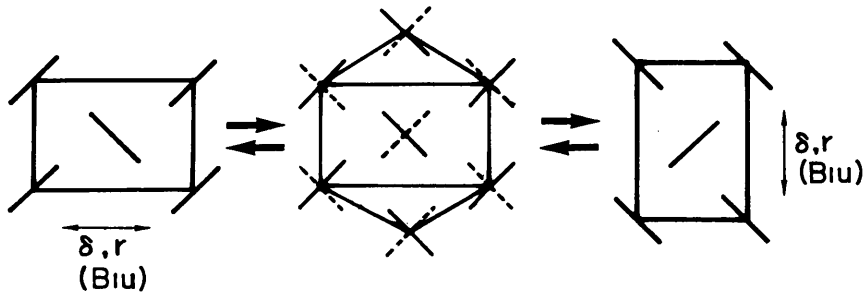


図11 ペンタデカン酸のB' ⇌ C'相転移における副格子構造の変化(転移機構)

ンは  $O_{\perp}$  あるいは  $T_{\parallel}$  副格子が示す赤外スペクトルとも異なっており、従って、等方的な副格子構造の六方晶型(H')をとると考えられた。更に加熱して高温相(47°C)にすると、再びスペクトルは二色性を示すようになった。図10は  $w(\text{CH}_2)$  プログレッションバンドの中、隣接の  $\text{CH}_2$  が  $12\pi/14$  の位相差で振動している  $1208\text{cm}^{-1}$  のバンドに観測波数を固定し、昇温過程での相転移における透過度の連続的な観測から二色比の変化を観たものである。図9に示されるように、 $B_{1u}$  バンドは低温相で  $a_s$  成分として高波数側に観測されている。このバンドは加熱により転移が始まると次第に低波数シフトし一旦シングレットとなった後、高温相では  $b_s$  成分で観測されるようになった。これらの現象は転移点近傍で一旦等方的な六方晶型H'型副

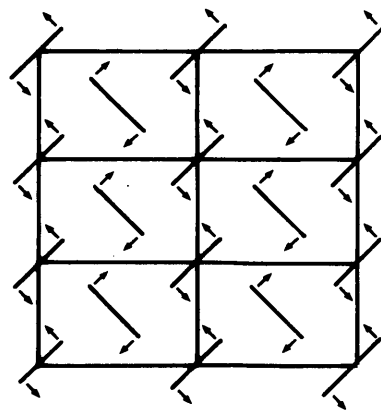


図12 ペンタデカン酸のB' ⇌ C'相転移における分子鎖面の回転モデル

格子構造をとり、この構造を中間体として低温相と高温相の  $O_{\perp}$  副格子構造が主格子の  $c$  軸に対して約  $90^{\circ}$  向きを変えることを示す。  $C_{15}$  酸の  $B' \rightleftharpoons H' \rightleftharpoons C'$  型可逆相転移モデルを図11に示す。この場合、互いの隣接分子鎖面は図12に示したように、協同的にギアーマーモーション的な回転をしながら、基底面に対して分子軸の方向および傾きを変え、結晶系および副格子の構造を変化させる転移機構をとるものと考えている。

#### 4. お わ り に

$C_{15}$  酸の  $46^{\circ}C$  における中間相  $H'$  型が比較的安定であることは、この温度に保っておくと、長時間にわたって見掛け上二色性を示さない偏光赤外スペクトルを観測することができたことから、確かめることができた。また、相転移により  $C_{15}$  酸の配向方向が約  $90^{\circ}$  転換することについては、低温相  $B'$  型の配向試料あるいは単結晶の昇温による相転移過程で、偏光での消失光の観察から直接確かめることができた。この様に  $C_{15}$  酸では副格子の向きの転換があるのに対して、 $C_{17}$  酸の場合にはこの転換は起らない。この理由については、分子鎖長の違いに起因すると考えているが、詳細については全く不明である。しかしながら、何れにしても奇数員飽和脂肪酸の  $B' \rightleftharpoons C'$  型可逆固相転移では、三斜晶系から単斜晶系へと結晶系を変え、また  $O_{\perp}$  副格子の (011) 型から (201) 型へと構造を変えて、しかもこの分子鎖の可逆的凝集状態の変位が協同的に行なわれる。偶数員飽和脂肪酸の  $C$  型では見られない極めて特異な現象であり、興味ある事象である。

試料の DSC 測定並びにガスクロマトグラフィー用試料の調製および試料の純度の測定に御協力いただきました日本油脂(株)中央研究所の鈴木正夫氏に深謝致します。

#### 参 考 文 献

- 1) E. von Sydow, Acta Cryst., **7**, 529 (1954)
- 2) E. von Sydow, Acta Cryst., **8**, 845 (1955)
- 3) M. Goto and E. Asada, Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, 2111 (1980)
- 4) E. von Sydow, Acta Cryst., **7**, 823 (1954)
- 5) E. von Sydow, Acta Cryst., **8**, 846 (1955)
- 6) M. Goto and E. Asada, Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, 1145 (1984)
- 7) E. von Sydow, Acta Cryst., **8**, 810 (1955)
- 8) M. Goto and E. Asada, Bull. Chem. Soc. Jpn., **51** (1), 70 (1978)
- 9) T. R. Lomer, Acta Crystallogr., **16**, 984 (1963)
- 10) T. Kobayashi, M. Kobayashi and H. Tadokoro, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **104**, 193 (1984)
- 11) W. E. Garner and F. C. Randall, J. Chem. Soc., **125**, 881 (1924)
- 12) G. M. Boer, Nature, **119**, 8 and 634 (1927)
- 13) E. Stenhagen and E. von Sydow, Arkiv Kemi, **Bd 6** (29), 309 (1952)
- 14) K. S. Markley et al. "Fatty acids, Their Chemistry, Properties, Production, and Uses" Part IV. Wiley (Interscience), (1967)
- 15) D. B. West and H. L. Strauss, J. Phys. Chem., **88**, 6644 (1984)

- 16) 基準油脂分析試験法, 2. 4. 20., 日本油化学協会 (1978)
- 17) F. Francis, S. H. Piper and T. Malkin, Proc. Roy. Soc., **A128**, 214 (1930)
- 18) R. F. Holland and J. Rud Nielsen, J. Mol. Spectrosc., **9**, 436 (1962)