



長鎖分子集合系の構造と物性

小林 雅 通*

1. はじめに

長い直鎖状炭化水素を含む化合物は自然界に広く存在し、我々の生活と密接に関係している。たとえば石油や油脂はエネルギーおよび食料資源として不可欠なものであるし、生命現象そのものを担っている生体膜の主な構成要素である脂質もこの種の長鎖分子で作られている。また最近、不飽和脂肪酸の示す多彩な薬理作用とりわけ生理機能を活性化する物質として脚光をあびているプロスタグランディンの前駆体としての役割が注目されている。さらにこれらの物質のもつ機能を積極的に工業に利用してバイオセンサーや分子エレクトロニクス素子を開発する研究も盛んに行われている。これらの基礎となる構造、物性についてはまだ未知の部分が多く分子レベルでの詳細な検討が待たれているが、本稿では長鎖分子集合系の構造および性質の特徴とそれに関するわれわれの研究の一端を紹介する。

2. 長鎖分子の特徴

長鎖分子が集って組織を形成する場合、まず炭化水素鎖は基本的には1方向に伸びた形（飽和炭化水素ではC-C結合がすべてトランス型）をとり、隣りの鎖同志は平行に並んで二次元的に拡がった層を作り、それが積み重なって三次元的な層状構造を形成する。このような組織は簡単な飽和アルカンや脂肪酸の単結晶から界面活性物質のLB累積膜、さらに複雑な生体脂質の2分子膜に共通している。長鎖分子の集合体が一般の分子結晶に比べて際立っているのはその構造の多様性で、上述の層状組織をさらに詳しく眺めると比較的簡単な系でも分子構

造の違い（炭素数、不飽和度、末端基の構造など）、純度、温度や圧力などの外部条件、あるいは試料の履歴に応じて実に多彩な構造が出現する（多形現象という）。これは分子の形態と空間的な配置、層の積み重なり方、分子の運動状態など多くの構造要因が微妙に変わり、それらが組み合わさって状況に応じた安定ないしは準安定な構造を作り上げるためである。また、親水性原子団が結合している両親媒性の長鎖分子になると水の存在が構造多形の様相をさらに複雑にする。

このような構造の多様性は生体系という高度に組織化されたところで脂肪酸や脂質が示す多彩な機能と関係しているはずで、長鎖分子の多形構造を決定し、物理および化学的性質との関連性を明らかにすることは生体デバイス設計の基礎となるものと考えている。

3. 構造・物性研究における振動分光学の利用

このような観点から、われわれは多形構造と性質との関係を中心に研究を行ってきたが、特に熱力学的安定性や異なった構造の間の相転移挙動を理解するには分子の幾何学的な構造と並んでその振動状態、特に低振動数領域の振動（フォノン）の性質が重要な役割を演ずる点に着目して、赤外吸収、ラマン散乱、ブリルアン散乱などの振動分光法による研究を進めている。その一環として長鎖分子に特徴的なポリタイプの問題について述べる。これは単位胞あるいは一つの分子層内部の構造は等しいが層の積み重なり方式の違いによって生ずる高次の多形構造で、層内部の構造の違いによる通常の多形ポリモルフと区別される。ポリタイプは炭化珪素などの無機化合物の層状組織にも見られるが長鎖分子の場合には一層の厚さが約50Åでか

*小林雅通 (Masamichi KOBAYASHI), 大阪大学, 理学部, 高分子学科, 教授, 理学博士, 高分子物理化学

なり大きなディメンジョンの分子集合状態を対象とする。

われわれは飽和アルカンおよび飽和脂肪酸について2種のポリタイプ構造が結晶化条件の微妙な差によって出現することを見出し、その対称性から Mon および Orth II と名付けた。前者はこれまでに知られていた単斜晶系の結晶ですべての層が同じ方向に並んで積み重なっているのに対し、後者では一つおきに層の法線のまわりに180°回転して積み重なっている。図1はステアリン酸のポリモルフの一つB型について見出した Orth II ポリタイプの構造を示す。

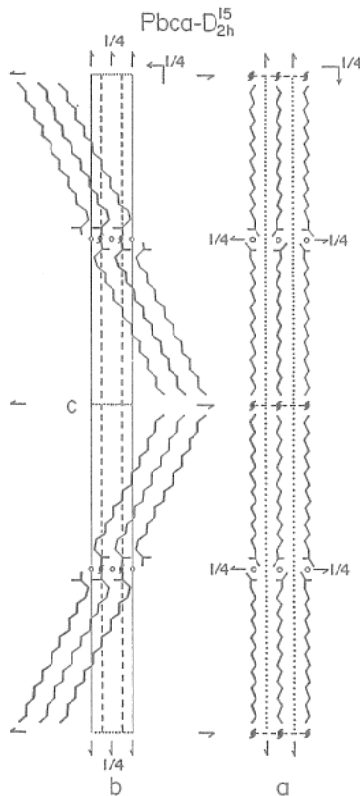


図1 ステアリン酸B型のポリタイプの1つ Orth II 型の結晶構造

赤外・ラマン分光で通常測定される周波数領域のスペクトルはこのように大きな分子集合状態の研究には殆んど無力で、事実 Mon と Orth I の 100cm^{-1} 以上のスペクトルを比較しても層界面の構造の違いによるメチル基のバンドを除いて差が認められない。これと対照的に $100\sim 2\text{cm}^{-1}$ の低周波数領域のラマンスペクトルには図2、3に示すように層状構造の違いがは

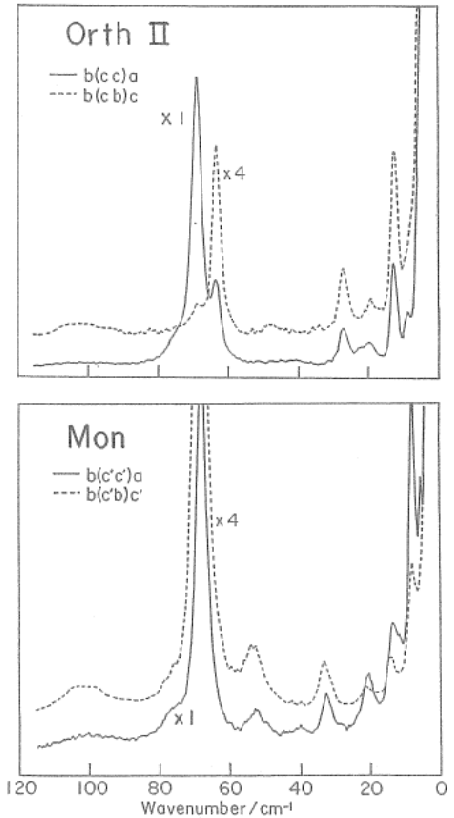


図2 $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 単斜晶の Orth II および Mon 型ポリタイプ単結晶の低周波数域偏光ラマンスペクトル

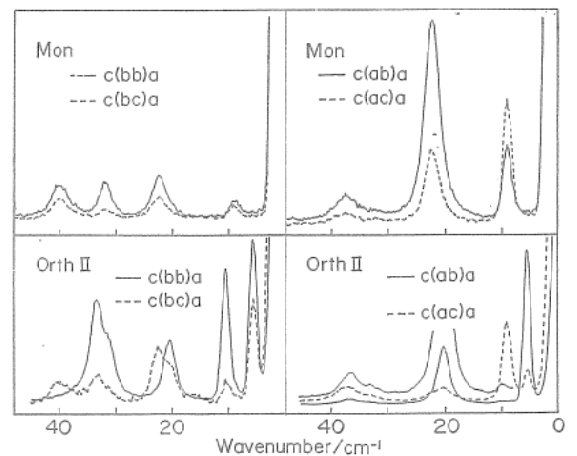


図3 ステアリン酸B型の Orth II および Mon型ポリタイプ単結晶の低周波数域偏光ラマンスペクトル

きりと現われる。最も重要な点はこの領域のフォノン振動数から固体の熱力学的性質を考察できることで、飽和アルカンおよびステアリン酸B型の場合、対応するモードの振動数は Monの方が Orth II に比べて系統的に高くなっている、前者が低温安定相、後者が高温安定相であ

ることを示唆している。このような高次の集合状態の違いによって生ずる自由エネルギーの差は通常の多形間のそれに比べてはるかに小さく、また $\text{Mon} \rightleftharpoons \text{Orth II}$ の直接的転移がないのでこれを実証するにはかなり手間どったが最近ポリタイプの発生頻度の温度依存性の詳細な検討と溶解度差の精密な測定によって Orth II の高温安定性を確認することができた。

さらに低周波数の領域 (1 cm^{-1} 以下) には音響フォノンと呼ばれるモードがあり、これをブリルアン散乱法で測ることによって弾性定数テンソルの成分を求めることができる。ステアリン酸の2種のポリタイプについてこの値を比較した結果、分子層の積み重なる方向に沿った引っ張り弾性率が大きく異なり、 Mon が Orth II に比べ約2倍大きい値をもつことが示された。層状組織についての力学定数は結晶および累積膜の機械的強度やその塑性変形機構を知る上で極めて重要なデータである。

4. 相転移の挙動

分子結晶を加熱して融点に達すると分子の運動性が急激に増して液体になるが、長鎖分子ではその過程で中間的な液晶あるいはそれに類似の状態が出現することがしばしば見られる。これは炭化水素鎖の長軸のまわりの回転運動や C-C 結合のトランス型からゴーシュ型への移行などの分子運動が熱によって励起されるため、秩序—無秩序相転移と呼ばれている。この

ような不規則相の出現は生体膜の機能と密接に関係している。すなわち生体膜中に存在する酵素などの機能性物質が生理活性をもつためには周辺の脂質部分が流動性をもつことが必要で、生物の脂質膜の相転移温度 T_i はそれぞれの生活至適温度の近くにある。 T_i は脂質膜を構成する炭化水素鎖の構造を変えることによって調節され、鎖が長いほど、また不飽度が低いほど高くなる。生体機能にとって重要なこの相転移機構を詳細に検討するためのモデルとして飽和アルカンの回転相転移について振動分光、格子力学、X線回析など各方面からの研究が進み、分子全体としての回転運動と共に分子層界面近傍における鎖末端部の内部回転運動が寄与していることが明らかにされた。

相転移の挙動は物質の純度に非常に敏感に影響されるので、高純度試料を用いて研究を行うことが重要である。生体脂質の成分として重要な不飽和脂肪酸はこれまで高純度のものが得られず、その多形現象や相転移挙動はほとんど知られていなかったが、最近になって日本油脂KKが極めて純度の高い試料の製造に成功した。その試料を用いて多形構造やオレイン酸について見出された秩序—無秩序相転移について研究を行っている。不飽和脂肪酸の場合は鎖長や不飽和度のほかに二重結合の位置によって多形の様相が複雑に変化するが、これはこの物質が示す多彩な生理機能とも関連して興味深い問題である。