

(阪大院理)○田中智也・金子文俊・川口辰也(構造機能研)鈴木正夫

【序】シス不飽和脂肪酸アミドはカルボキシル基末端をアミド化したものである。一般に脂肪酸アミドは脂肪酸と同様に分子鎖軸方向にダイマー型の水素結合を形成するだけでなく、分子鎖を側面方向に連結する水素結合のバンド構造を形成するという特徴を持つ。(Fig.1)このような側面への水素結合の連鎖構造がシス不飽和炭化水素鎖の固体構造や物性に及ぼす影響は構造化学的に興味深いが、シス不飽和脂肪酸アミドの固相状態に関する基礎的な研究は行われていない。そこで、今回は高純度オレイン酸(>99%)から合成したオレアミド[*cis*-CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CONH₂]を用いて、その結晶多形及び固相相転移について調べた。

【結晶多形】Fig.2に融液固化試料のDSC測定の結果を示す。0℃と10℃で $\Delta H = 1.21$ kJ/molのA→B転移、 $\Delta H = 12.8$ kJ/molのB→C固相転移が生じる。これらの固相相転移は可逆転移であり、冷却過程ではC相はB相へ、B相はA相へ8℃と-9℃で転移する。またB相とC相は徐々にもう一つの固相状態であるD相へと固相転移を行うが、D相は昇温過程約45℃でC相へと転移する。以上より、低温側ではD相、高温側ではC相が安定相であることが分かる。

【B→CとA→B固相転移機構】B→C固相転移では以下の特徴的なスペクトル変化が観測された。

オレアミドには二重結合の両側に2本の炭化水素鎖をもつが、強い水素結合をつくるアミド基末端とメチル基末端では境界条件が大きく異なる。従ってアミド基側鎖とメチル基側鎖の間では位相差の異なるポリメチレン鎖の振動モードが許容されるため、分散曲線の傾きの大きな部分では、メチル基側鎖とアミド基側鎖に帰属される2種類のバンドが観測されることになる。

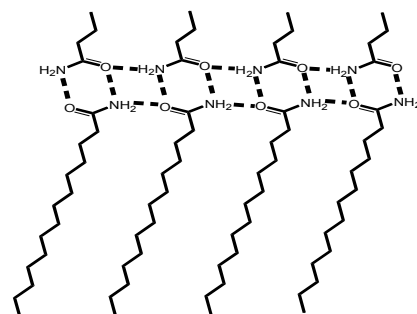


Fig.1: バンド構造

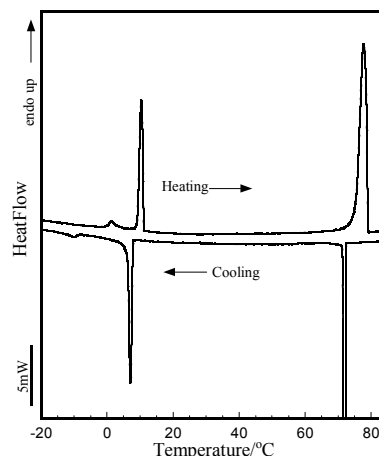


Fig.2: DSC測定結果

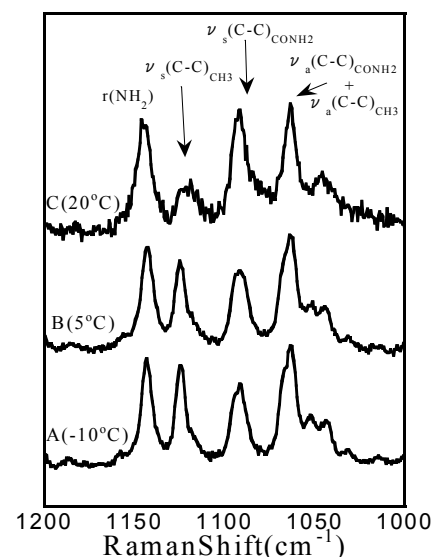


Fig.3: Raman CC伸縮領域

Raman CC 伸縮振動領域 (Fig.3) では B→C 転移の際に、選択的に 1125cm^{-1} のメチル基側鎖の対称 CC 伸縮振動バンドの強度が著しく減少するが、 1092cm^{-1} のアミド基側対称 CC 伸縮振動バンドは殆ど変化しない。これは、C 相ではアミド基側鎖は *all-trans* 形態を保持するが、メチル基側鎖にはコンフォメーションの乱れが発生することを意味している。赤外 CH_2 ひねり - 横揺れプログレッションバンド (Fig.4) も同様のスペクトル変化を示した。

二重結合部分の振動モードの振動数に関して、オレアミドの A 相と B 相はオレイン酸の γ 相と、C 相は α 相と強い類似性を示すこ

とから (Table.1)、転移点で二重結合部分が *skew-cis-skew'* から *skew-cis-trans* へコンフォメーション変化すると考えられる。

以上のように、オレアミドの B→C 転移はオレイン酸の $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移に類似した、二重結合部分のコンフォメーション変化によりメチル基側鎖に乱れが発生する固相転移と結論できる。しかしオレイン酸の乱れを含んだ α 相は -2.2°C から 13°C までの範囲でみられるのに対して、オレアミドの C 相は 10°C から 76°C という 4 倍以上広い温度域で存在している。アミド基の二方向の水素結合により、分子鎖が側面方向に連なったバンド構造が形成されるため、乱れを含む構造の保持が高温まで可能になると考えられる。

一方 A→B 転移では、二重結合部分の $=\text{C}-\text{H}$ 面外変角振動の赤外バンドがわずかにシフトする以外は殆どスペクトル変化が見られない。また ΔH も B→C 転移と比べてかなり小さい値であることから、A→B 転移は二重結合に局在した僅かなコンフォメーション変化であると考えられる。

【D 相の構造】 Table.1 に示すモードの振動数から、D 相の二重結合部分はオレイン酸 β 相と同じく *trans-cis-trans* 形態であると考えられる。しかし β 相はラメラ界面でメチル基とカルボキシル基が交互に並ぶ非分離型ラメラ構造を形成するが、D 相はメチル基とアミド基が分かれている分離型構造を形成している。詳しい構造については当日報告する。

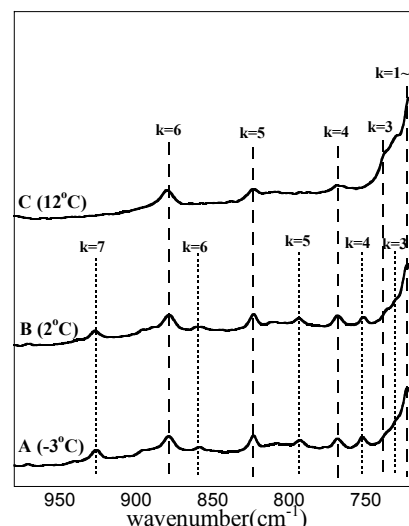


Fig.4:赤外 CH_2 ひねり - 横揺れ
プログレッションバンド

Table.1:オレアミドとオレイン酸のラマン振動数 (cm^{-1}) 比較

	オレアミド				オレイン酸		
	A	B	C	D	α	β	γ
二重結合部分の コンフォメーション	<i>s-c-s'</i>	<i>s-c-s'</i>	<i>s-c-t</i>	<i>t-c-t</i>	<i>s-c-t</i>	<i>t-c-t</i>	<i>s-c-s'</i>
C-H str	3001	3001	3004	3015	3003	3012	2996
C=C str	1660	1660	1658	1643	1657	1642	1661
C-H in-plane bend	1270	1271	1265	1265	1268	1265	1275
C-H out-of-plane bend	973	972	973	952	966	962	971

s:skew, s':skew', c:cis, t:trans