

氏 名	梅 村 純 三 うめ むら じゅん ぞう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 612 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 5 月 23 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	Coexistence of Two Molecular Configurations in Crystalline Normal Fatty Acids as Studied by Infrared Spectra (直鎖脂肪酸結晶中における二種の分子型の共存と赤外吸収 スペクトル)

(主 査)
論文調査委員 教 授 竹 中 亨 教 授 山 本 常 信 教 授 大 杉 治 郎

論 文 内 容 の 要 旨

炭素数が3以上の直鎖脂肪酸は結晶中でカルボキシル基間の環状水素結合による二量体を形成している。現在までにいくつかの直鎖脂肪酸についてX線解析が行なわれているが、その結果はいずれも、カルボキシル基の C=O 結合と C α -C β 結合とがシス位にある、いわゆるシス型構造をとるとされている。

これに対して申請者は、熔融状態から結晶化した直鎖脂肪酸の赤外吸収スペクトルを常温から液体ヘリウム温度に至る種々の温度で測定して、カルボキシル基に関する数本の吸収やメチレン基の縦ゆれ振動に基づく一連の吸収が常温付近で二本の対として現われることを見出し、試料を冷却すると、対のうちの一方向の吸収はしだいに強度を増すが、他方の吸収は強度を減じ、ついには消失することを見出した。申請者はこの現象を、シス型構造とトランス型構造とが一定のエネルギー差で平衡を保っていることによると解釈し、これを確かめ、さらに細かく検討するためのいくつかの試みを行なっている。

まず、炭素数3のプロピオン酸と、炭素数10のデカン酸についてGF行列法による基準振動解析を行ない、プロピオン酸については、低温で強度を増す吸収はシス型構造に、消失する吸収はトランス型構造に帰属されることを示し、デカン酸については逆に、低温で強度を増す吸収がトランス型構造に、消失する吸収はシス型構造に帰属されることを示した。

次に申請者は、デカン酸のスペクトルの $1,400-1,200\text{ cm}^{-1}$ に現われる一連の吸収の強度分布が、シス型構造に起因するものとトランス型構造に起因するものとで非常に異なることを見出し、その違いがメチレン基の縦ゆれ振動に対する C-O 伸縮振動の混在のしかたの違いによって説明できることを示したが、これら強度分布に関する考察の結果からも、結晶中に上記二つの構造が共存し、低温ではトランス型構造をとることが結論された。

さらに、デカン酸の吸収対の強度比の温度変化から、シス型構造とトランス型構造の間の平衡定数、エンタルピー差、エントロピー差を求めて二つの構造の存在割合を計算し、デカン酸は20K以下でトランス型構造のみをとるが、温度の上昇とともにその割合を減じ、62K以上では逆にシス型構造が多くなること

を見出した。

同様の研究を他の直鎖脂肪酸について行なった結果、炭素数が8以上の偶数の脂肪酸ではデカン酸と同様な存在割合の変化を示し、炭素数が奇数および4, 6の脂肪酸では低温でシス型構造のみをとり、温度の上昇とともにトランス型構造が増えることを見出した。しかしいずれの場合も、常温付近ではシス型構造の割合が大きくなっており、これが今迄のX線解析でどの脂肪酸もシス型構造をとるとされていた理由であることを明かにした。

また申請者は、低温でトランス型構造をとる脂肪酸はいずれもC型の結晶形に属し、低温でシス型構造をとるものはC型以外の結晶形に属することを見出し、結晶中での分子のつまり方の違い、ひいては分子間力の違いが直鎖脂肪酸の安定構造を決める重要な要素であると結論した。

参考論文3および6—9は直鎖脂肪酸の赤外吸収スペクトルに関するもので、主論文の先駆をなしており、他の8編は振動スペクトルに関する実験的ならびに理論的研究と、それらの進歩総説である。

論文審査の結果の要旨

申請者は直鎖脂肪酸結晶の赤外吸収スペクトルを常温から液体ヘリウム温度までの種々の温度で測定し、吸収強度の温度変化から脂肪酸二量体のシス型構造とトランス型構造との間の平衡状態を詳細に論じ、従来の定説を覆えす重要な結論を得ている。

まず、炭素数3のプロピオン酸と炭素数10のデカン酸についてカルボキシル基に関する数本の吸収が常温付近で二本の対として現われることを見出し、試料を冷却すると、対のうちの一方の吸収はしだいに強度を弱め他方の吸収は逆に強度を増すことを明かにした。申請者は、二量体のシス型構造とトランス型構造に対して同じ力の定数を用いて基準振動解析を行なうことにより、これら吸収対の各々がそれぞれシス型構造とトランス型構造とに起因することを示した。デカン酸についてはさらに、メチレン基の縦ゆれ振動によって $1,400\text{--}1,200\text{ cm}^{-1}$ に現われる一連の吸収の強度分布によっても、上記二つの構造間の平衡状態が議論できることを見出している。

申請者はまた、種々の直鎖脂肪酸について吸収対の強度比の温度変化を測定してシス型構造とトランス型構造との間の平衡定数を定め、二つの構造の存在割合を計算した。その結果、炭素数8以上の偶数の脂肪酸は低温でトランス構造のみをとるが、温度の上昇とともにその割合を減じ、常温付近ではシス型構造が多くなることを見出し、炭素数が奇数および4, 6の脂肪酸では低温でシス型構造のみをとり、温度の上昇とともにトランス型構造が増えることを見出した。この結論は、直鎖脂肪酸が結晶中でシス型構造のみをとるとした従来の定説を覆えすばかりでなく、その定説が、たまたまシス型構造の多い条件下でのみX線解析が行なわれた結果得られたものであることを指摘した点で、構造化学的に重要な意義をもつと思われる。最近 Kanthers らはフッ化マロン酸のX線解析を行なって、常温ではシス型構造とトランス型構造とが共存するが、液体窒素温度ではほとんどトランス型構造のみになることを示し、申請者の結論に対する傍証を与えている。

申請者はさらに、低温でトランス型構造をとる脂肪酸はいずれもC型の結晶形に属し、低温でシス型構造をとるものはC'型など、C型以外の結晶形に属することを見出し、結晶中における分子間力の違いが

直鎖脂肪酸の安定構造を決める重要な要素であることを明かにしているが、このことは分子間力の、分子構造や結晶形に及ぼす影響の大きさを示唆したものとして重要である。

参考論文は主論文の先駆をなすもの及び振動スペクトルの理論的ならびに実験的研究に関するものであり、主論文とともに、申請者が関連する分野で豊富な学識と優れた研究能力を持っていることを示している。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。