

# 直鎖脂肪酸と不飽和脂肪酸の混合単分子膜 (第2報)

## —シス形二重結合の位置の影響—

松尾 洋、大矢 裕子、清都 智美

Mixed Monolayers of Straight and Unsaturated Chain Fatty Acids.

II. Positional Effects of cis-Double Bond

Hiroshi Matuo, Hiroko Oya and Tomomi Kiyoto

### Summary

In order to clarify the effect of the position of cis-double bond in the hydrocarbon chain on the mixed monolayer states, two straight-chain and three unsaturated-chain fatty acids were selected: myristic, stearic, petroselinic (cis-6-octadecenoic), oleic (cis-9-octadecenoic), and vaccenic (cis-11-octadecenoic) acid. The surface pressures of myristic/stearic, myristic/petroselinic, myristic/oleic, and myristic/vaccenic acid systems were measured at various compositions and temperatures. Mean molecular area-mole fraction curves, two-dimensional phase diagrams and apparent molar energy changes were evaluated. The results of our studies are described as follows: (1) the transition pressure of the myristic/unsaturated-chain fatty acid systems increased with the increase of mole fraction of the unsaturated fatty acids in the mixed monolayer. This result indicates that there are mutual interactions between two components in the mixed monolayer which are weaker than the interactions between the pure component molecules themselves.; (2) the area of unsaturated-chain fatty acids monolayer became more expanded with the displacement of the cis-double bond from the end to the head in the hydrocarbon chain.; (3) the energy change-composition curves had most steep gradient when the position of cis-double bond is middle in the hydrocarbon chain.

### 1. 緒言

膜形成物質の疎水性部分に二重結合が存在すると、立体障害効果により炭化水素鎖間の凝集力を減少させるため、単分子膜の状態に大きな影響を及ぼす。前報<sup>2)</sup>では、直鎖/直鎖系、直鎖/トランス系、直鎖/シス系、トランス/シス系の混合単分子膜に関して、二重結合の形(シス形、トランス形)の混合単分子膜状態に及ぼす影響を熱力学の立場(相図、エネルギー変化量-組成曲線等)から考察した。

本研究の目的は、シス形二重結合の位置が混合単分子膜の状態にどのような影響を及ぼすかを調べることである。そのため、それぞれ、headから6番目、headから9番目、headから11番目の炭素にシス形の二重結合を一個持つ不飽和脂肪酸を用いて、直鎖/シス系の二成分混合単分子膜に関し

て表面圧の組成変化と温度変化を測定した。次に、 $\pi$ -A曲線より面積-組成曲線<sup>3, 4)</sup>を作成し、バルクの寄与を考慮した熱力学的解析<sup>5)</sup>により二次元の相図と膨張膜から凝縮膜への相変化に伴うエネルギー変化量を算出した。

### 2. 実験

#### 2-1 試料

直鎖脂肪酸は、室温で膨張膜を形成するミリスチン酸( $C_{14}$ )と凝縮膜を形成するステアリン酸( $C_{18}$ )を使用した。不飽和脂肪酸は、炭素数18で、それぞれ、head(親水性部分)から6番目、9番目、11番目の炭素にシス形の二重結合を一個持つペトロセリン酸(cis-6)、オレイン酸(cis-9)、バクセン酸(cis-11)を使用した。これらの試薬は、すべてSigma社より購入した。表1に膜形成物質の構造

表1 膜形成物質の構造式

	炭素数 14	炭素数 18
直鎖脂肪酸	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH ミリスチン酸	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH ステアリン酸
不飽和脂肪酸		CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH ペトロセリン酸 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH オレイン酸 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH バクセン酸

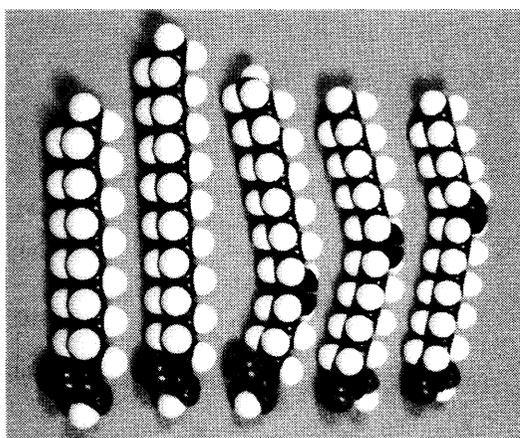


図1 膜形成物質のCPK分子モデル写真；左から順に、ミリスチン酸、ステアリン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、バクセン酸

式を、図1にCPK分子モデルの写真を示した。

2-2 表面圧の測定

表面圧はWilhelmy法で測定した。測定温度は、12.5℃、15℃、20℃、25℃であり、測定中は±0.2℃の範囲内で一定に保った。バルク溶液は、二次蒸留水と塩酸から成るpH 3の水溶液で、展開溶媒にはベンゼンを使用した。

なお、不飽和脂肪酸のシストランス転位<sup>6,7)</sup>や酸化<sup>8,9)</sup>を防ぐ目的で、測定は暗視野のもと窒素気流中で行った。

2-3 熱力学的解析

バルクの寄与を考慮した次の式<sup>2, 5, 10-14)</sup>

$$x_2^{\pi,c} = x_2^{\pi,e} + (a^c - a^e) \left( \frac{\partial \pi^e}{\partial x_2^{\pi,c}} \right)_{T,P} / \left\{ RT/x_1^{\pi,c} x_2^{\pi,c} + \left( \frac{\partial a^c}{\partial x_2^{\pi,c}} \right)_{T,P} \left( \frac{\partial \pi^e}{\partial x_2^{\pi,c}} \right)_{T,P} + \int_0^{\pi} \left[ \frac{\partial^2 a^c}{\partial x_2^{\pi,c}^2} \right]_{T,P} d\pi \right\} \quad (1)$$

を利用することにより、凝縮膜における第2成分の組成(x<sub>2</sub><sup>π,c</sup>)を計算し、二次元の相図を作成した。さらに、次の式<sup>2, 5, 10-14)</sup>より

$$\Delta S' = [a^c - a^e - (x_2^{\pi,c} - x_2^{\pi,e}) \left( \frac{\partial a^c}{\partial x_2^{\pi,c}} \right)_{T,P}] \cdot \left[ \left( \frac{\partial \pi^e}{\partial T} \right)_{P, x_2^{\pi,c}} - \left( \frac{\partial \pi^e}{\partial T} \right)_p \right] \quad (2)$$

$$\Delta u' = -(\pi^e - \gamma^0) [a^c - a^e - (x_2^{\pi,c} - x_2^{\pi,e}) \left( \frac{\partial a^c}{\partial x_2^{\pi,c}} \right)_{T,P}] + T \Delta S' \quad (3)$$

膨張膜から凝縮膜へ相変化する際の部分モルエントロピー変化量ΔS'と部分モルエネルギー変化量Δu'を算出した。

3. 結果

3-1 表面圧-面積曲線(π-A曲線)

(1) 一成分系

ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)、ステアリン酸(C<sub>18</sub>)、ペトロセリン酸(cis-6)、オレイン酸(cis-9)、バクセン酸(cis-11)の20℃におけるπ-A曲線を図2に、単分子膜の物性を表2に示した。直鎖脂肪酸で炭素数が14のミリスチン酸(C<sub>14</sub>)は膨張膜から凝縮膜への相変換を示したが、直鎖脂肪酸で炭素数が18のステアリン酸(C<sub>18</sub>)は炭化水素鎖間の凝集力が強いいため凝縮膜を形成した。一方、炭素数が18でもシス形の二重結合を一個持つ不飽和脂肪酸は、二重結合の立体障害効果により炭化水素鎖間の凝集力が減少するため膨張膜を形成した。不飽和脂肪酸のπ-A曲線の立ち上がり面積は、ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)の立ち上がり面積より6~10Å<sup>2</sup>/molecule大

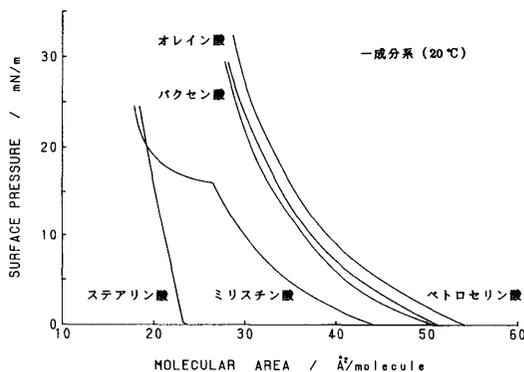


図2 π-A曲線(20℃)

表2 直鎖脂肪酸および不飽和脂肪酸の単分子膜の物性

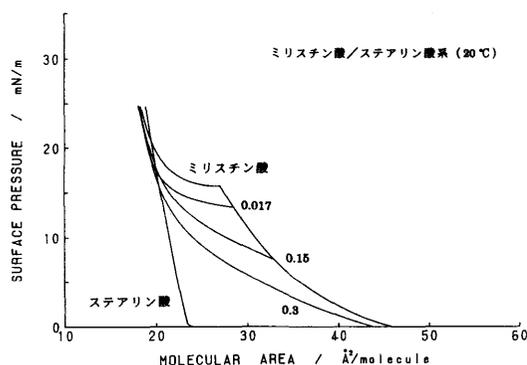
	直鎖脂肪酸		不飽和脂肪酸		
	ミリスチン酸 C <sub>14</sub>	ステアリン酸 C <sub>18</sub>	ペトロセリン酸 cis-6	オレイン酸 cis-9	バクセン酸 cis-11
$\pi$ -A曲線の立ち上がり面積	44.0 Å <sup>2</sup> /molecule	23.8 Å <sup>2</sup> /molecule	54.0 Å <sup>2</sup> /molecule	51.0 Å <sup>2</sup> /molecule	50.5 Å <sup>2</sup> /molecule
単分子膜の状態	膨張膜から凝縮膜へ相変化	凝縮膜	膨張膜	膨張膜	膨張膜
崩壊圧	31.2 mN/m	43.3 mN/m	30.5 mN/m	29.2 mN/m	25.6 mN/m

大きく、ペトロセリン酸(cis-6) > オレイン酸(cis-9) > バクセン酸(cis-11)の順であった。つまり、面積は、head から6番目 > headから9番目 > headから11番目の順に大きかった。これより、シス形二重結合の位置の面積増加に及ぼす影響は、headに近い位置の方がtailに近い位置より大きいことが分かった。また、不飽和脂肪酸の表面圧が上昇すると、凝縮膜を形成することなく膨張膜状態のまま崩壊した。崩壊圧は、ペトロセリン酸(cis-6) 30.5 mN/m、オレイン酸(cis-9) 29.2 mN/m、バクセン酸(cis-11) 25.6 mN/mで、面積増加の場合と同様に、ペトロセリン酸(cis-6) > オレイン酸(cis-9) > バクセン酸(cis-11)の順であった。なお、崩壊するときの面積は 28~29 Å<sup>2</sup>/moleculeで、不飽和脂肪酸 > ミリスチン酸(C<sub>14</sub>) > ステアリン酸(C<sub>18</sub>)の順であった。

## (2) 二成分系

### ① ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)/ステアリン酸(C<sub>18</sub>)系 (直鎖/直鎖系)

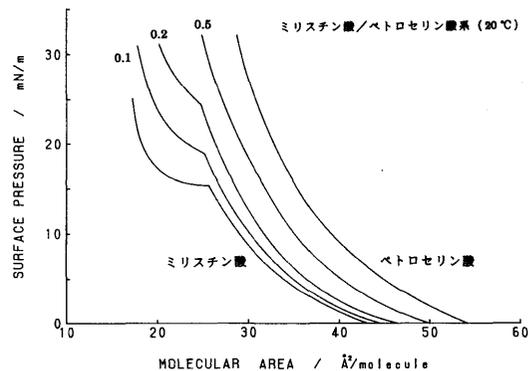
直鎖/シス系における二重結合の位置の影響を考察するため、直鎖/直鎖系と比較した。20℃におけるミリスチン酸(C<sub>14</sub>)/ステアリン酸(C<sub>18</sub>)系<sup>2)</sup>

図3 ミリスチン酸/ステアリン酸系の $\pi$ -A曲線(20℃)

の $\pi$ -A曲線を図3に示した。ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)は膨張膜を形成し、ステアリン酸(C<sub>18</sub>)は凝縮膜を形成した。混合膜は、ステアリン酸(C<sub>18</sub>)の組成の増加に伴って炭化水素鎖間の凝集力が強くなるため凝縮しやすくなり、転移圧は減少した。なお、ステアリン酸(C<sub>18</sub>)の組成が増加すると、極めて低い表面圧で凝縮膜状態が出現するため、転移圧が観測されたのはステアリン酸(C<sub>18</sub>)の組成0.175以下の範囲であった。また、混合単分子膜の $\pi$ -A曲線は、転移圧直前まではミリスチン酸(C<sub>14</sub>)の $\pi$ -A曲線と同様であった。

### ② ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)/ペトロセリン酸(cis-6)系 (直鎖/シス系)

20℃における $\pi$ -A曲線を図4に示した。ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)は膨張膜から凝縮膜への相変化を示したが、ペトロセリン酸(cis-6)はシス形の二重結合により炭化水素鎖間の凝集力が弱くなるため直鎖のミリスチン酸(C<sub>14</sub>)より膨張していた。混合膜の $\pi$ -A曲線は、ペトロセリン酸(cis-6)の組成の増加に伴って膨張し、転移圧も高くなった。これは、ペトロセリン酸(cis-6)のheadから6番目の

図4 ミリスチン酸/ペトロセリン酸系の $\pi$ -A曲線(20℃)

炭素にあるシス形二重結合が炭化水素鎖間の凝集力を減少させるため、膨張膜から凝縮膜へ相転移するのに高い表面圧が必要となるからである。なお、ペトロセリン酸(cis-6)の組成が0.4より大きくなると、相変化する前に膨張膜の状態から崩壊するため、転移圧は観測されなかった。

③ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／オレイン酸(cis-9)系(直鎖／シス-9系)

20℃における $\pi$ -A曲線を図5に示した<sup>2)</sup>。先ほどのミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／ペトロセリン酸(cis-6)系と同様に、 $\pi$ -A曲線はオレイン酸(cis-9)の組成の増加に伴って膨張し、転移圧も高くなった。また、ペトロセリン酸(cis-6)の場合と同様にオレイン酸(cis-9)も膨張膜の状態から崩壊するため、転移圧の観測範囲はオレイン酸(cis-9)の組成0.25以下であった。

④ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／バクセン酸(cis-11)系(直鎖／シス-11系)

20℃における $\pi$ -A曲線を図6に示した。この

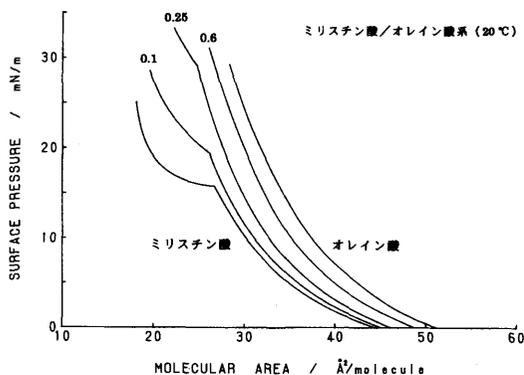


図5 ミリスチン酸/オレイン酸系の $\pi$ -A曲線(20℃)

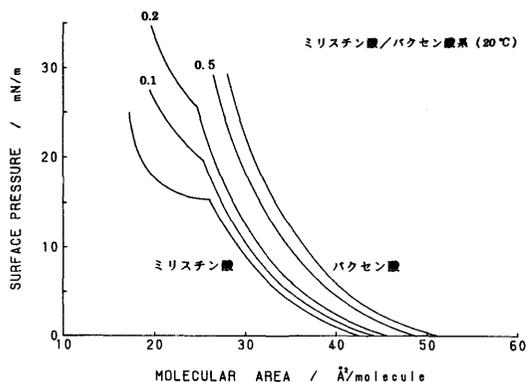


図6 ミリスチン酸/バクセン酸系の $\pi$ -A曲線(20℃)

系も上述した直鎖／シス-6系及び直鎖／シス-9系と同様に、バクセン酸(cis-11)の組成の増加に伴って $\pi$ -A曲線は膨張し、転移圧も高くなった。組成増加に対する転移圧上昇の度合いは、直鎖／シス-6系、直鎖／シス-9系、直鎖／シス-11系の三つともほぼ同様であった。なお、相変化はバクセン酸(cis-11)の組成0.2以下の範囲で観測された。

3-2 面積-組成曲線(A-x<sub>2</sub>\*曲線)

混合単分子膜の $\pi$ -A曲線に関して、表面圧一定での面積を各組成に対してプロットすると面積-組成曲線(A-x<sub>2</sub>\*曲線)が作成できる。この面積-組成曲線は、膜形成物質間の相互作用を反映しており、加成性を示したり、加成性を示す直線から正にずれたり負にずれたりする。そのため、面積-組成曲線から、膜形成物質間の混和性、分子間相互作用、分子同士のpackingの様子などが議論できる<sup>3, 4)</sup>。そこで、本研究では一定表面圧の値を、膨張膜状態では5 mN/m及び7.5 mN/m、凝縮膜状態では22 mN/mに取り、面積-組成曲線を作成した。

①ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／ステアリン(C<sub>18</sub>)酸系(直鎖／直鎖系)

面積-組成曲線を図7に示した。膨張膜状態と

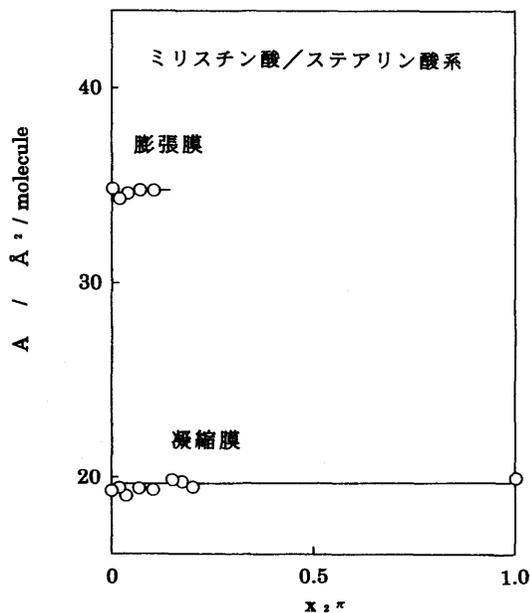


図7 ミリスチン酸/ステアリン酸系の面積-組成曲線(15℃; 膨張膜は5mN/m、凝縮膜は22mN/m)

凝縮膜状態の両方で加成性が成立している<sup>2)</sup>。なお、加成性が成立するのは、理想混合と非理想混合の二通りの場合がある<sup>1)</sup>。二次元の相律<sup>15)</sup>より、ミリスチン酸( $C_{14}$ )とステアリン酸( $C_{18}$ )の混合単分子膜は膨張膜中でも凝縮膜中でも混和することが分かっているので<sup>10, 11)</sup>、この系は理想混合の場合である。このことは、膨張膜状態と凝縮膜状態の両方で、膜形成物質分子間のpackingが良好であることを示している。なお、ステアリン酸( $C_{18}$ )の組成が増加すると極めて低い表面圧で凝縮膜状態が出現するため、膨張膜状態の直線は組成0.1以下の範囲となった。

②ミリスチン酸( $C_{14}$ )／ペトロセリン酸(cis-6)系 (直鎖／シス-6系)

面積-組成曲線を図8に示した。上述した直鎖／直鎖系と異なり、ミリスチン酸( $C_{14}$ )／ペトロセリン酸(cis-6)系の面積-組成曲線は、加成性を示す直線から大きく正にずれた。これは、シス形の二重結合が分子間のclosed packingを妨害するため、1分子あたりの占有面積が大きくなることを示している。

③ミリスチン酸( $C_{14}$ )／オレイン酸(cis-9)系 (直鎖／シス-9系)

面積-組成曲線を図9に示した<sup>2)</sup>。上述したミ

リスチン酸( $C_{14}$ )／ペトロセリン酸(cis-6)系と同様に、加成性を示す直線から大きく正にずれた。

④ミリスチン酸( $C_{14}$ )／バクセン酸(cis-11)系 (直鎖／シス-11系)

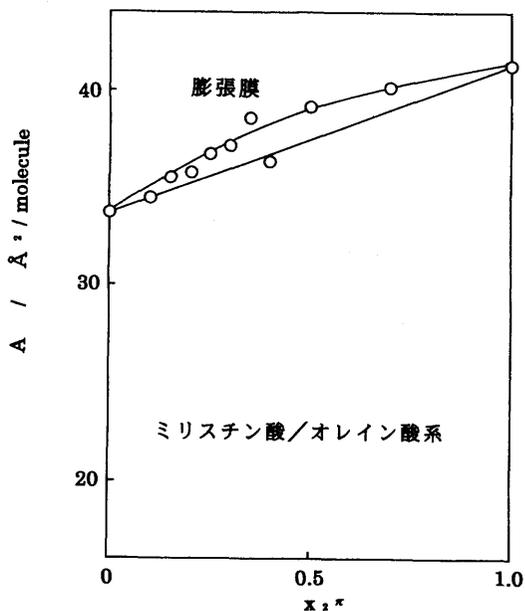


図9 ミリスチン酸/オレイン酸系の面積-組成曲線 (12.5℃; 膨張膜は5mN/m)

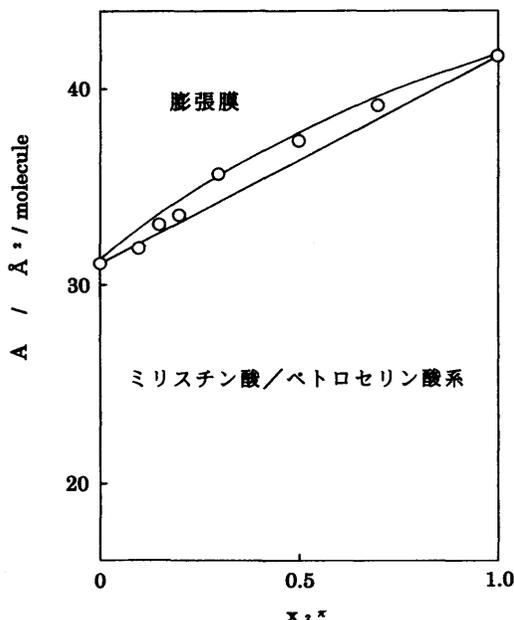


図8 ミリスチン酸/ペトロセリン酸系の面積-組成曲線 (20℃; 膨張膜は7.5mN/m)

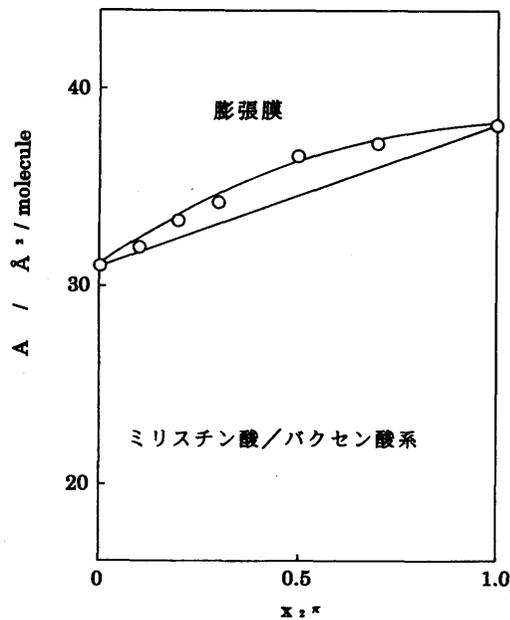


図10 ミリスチン酸/バクセン酸系の面積-組成曲線 (20℃; 膨張膜は7.5mN/m)

面積-組成曲線を図10に示した。ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)/ペトロセリン酸(cis-6)系やミリスチン酸(C<sub>14</sub>)/オレイン酸(cis-9)系と同様に、面積-組成曲線は正にずれた。なお、加成性からの正のずれの程度は、直鎖/シス-6系、直鎖/シス-9系、直鎖/シス-11系の三つともほぼ同様であった。

### 3-3 相 図

平衡表面圧-膨張膜組成曲線は実験より得られる。そこで、バルクの寄与を考慮した熱力学的関係式<sup>2, 5, 10, 14</sup>)を利用して、 $\pi$ -A曲線の折れ曲がり点、つまり膨張膜と凝縮膜が平衡に共存する転移点における凝縮膜の第2成分の組成( $x_2^*$ )を(1)式を利用して算出することにより、平衡表面圧-凝縮膜組成曲線が得られる。この二つの曲線をプロットすることにより、二次元の相図を作成した。

①ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)/ステアリン酸(C<sub>18</sub>)系(直鎖/直鎖系)

15℃における相図を図11に示した<sup>2)</sup>。なお、平衡表面圧-膨張膜組成曲線より低い表面圧の範囲は膨張膜の一相領域、平衡表面圧-凝縮膜組成曲線より高い表面圧の範囲は凝縮膜の一相領域である。また、二つの曲線に囲まれている範囲は、膨張膜と凝縮膜の二相が共存する領域である。この相図より、ミリスチン酸とステアリン酸が膨張膜

中でも凝縮膜中でも混和していることが分かる。また、ステアリン酸(C<sub>18</sub>)の組成の増加に伴って平衡表面圧が減少するのは、炭化水素鎖長が長いステアリン酸の方がミリスチン酸(C<sub>14</sub>)より炭化水素鎖間の凝縮力が強いいため、より低い表面圧で凝縮膜へ相転移するからである。この系は、異種分子間の相互作用が同種分子間の相互作用より強い場合である。なお、低い表面圧の領域で相図が完結していないのは、混合単分子膜において極めて低い表面圧で凝縮膜状態が出現するからである。

②ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)/ペトロセリン酸(cis-6)系(直鎖/シス-6系)

20℃における相図を図12に示した。上述したミリスチン酸(C<sub>14</sub>)/ステアリン酸(C<sub>18</sub>)系(図11)とは逆に、ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)/ペトロセリン酸(cis-6)系はペトロセリン酸(cis-6)の組成の増加に伴って転移圧が単調に増加した。これは、ペトロセリン酸(cis-6)の分子はシス形二重結合により炭化水素鎖が大きく折れ曲がっており(図1)、その立体障害効果により炭化水素鎖間の凝集力が妨げられ、混合単分子膜が凝縮するのにより高い表面圧を必要とするからである。なおこの系は、異種分子間の相互作用が同種分子間の相互作用より弱い場合である。また、相図が高い表面圧領域で完結

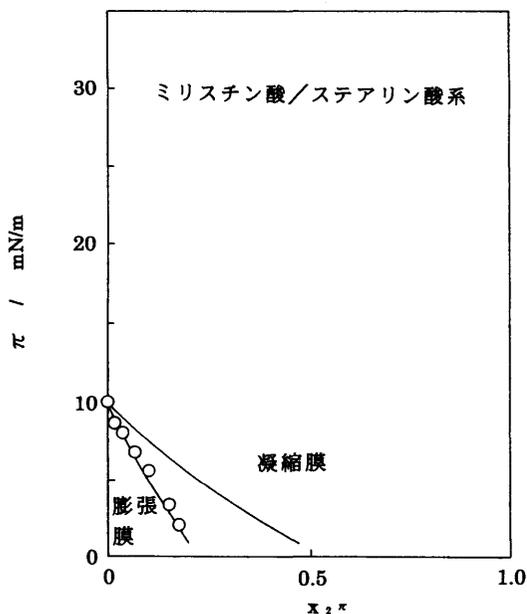


図11 ミリスチン酸/ステアリン酸系の相図 (15℃)

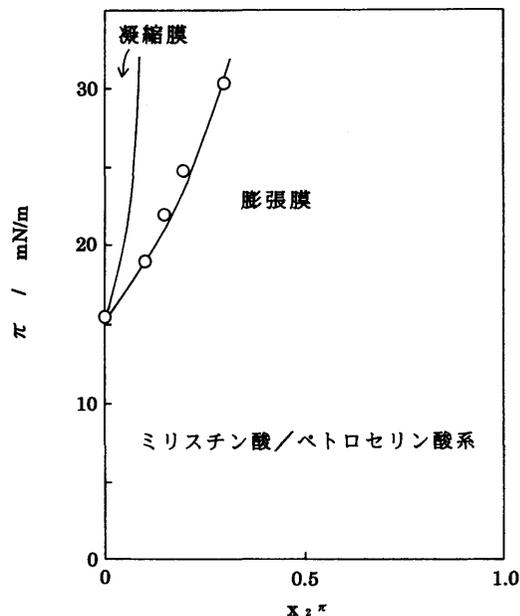


図12 ミリスチン酸/ペトロセリン酸系の相図(20℃)

していないのは、混合単分子膜が膨張膜の状態から崩壊するためである。

③ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／オレイン酸(cis-9)系 (直鎖／シス-9系)

12.5℃における相図を図13に示した<sup>2)</sup>。上述し

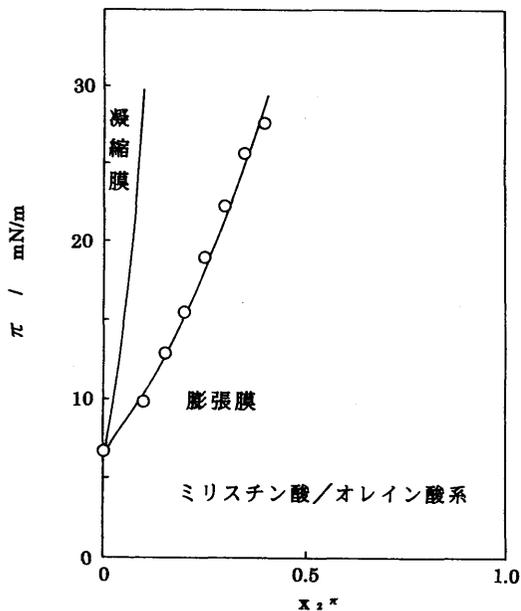


図13 ミリスチン酸／オレイン酸系の相図 (12.5℃)

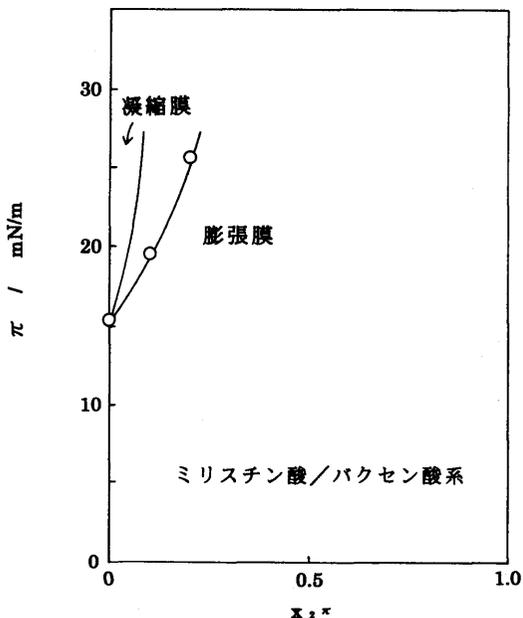


図14 ミリスチン酸／パルミチン酸系の相図 (20℃)

たミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／ペトロセリン酸(cis-6)系(図12)と同様に、この系もまた、オレイン酸(cis-9)の組成の増加に伴って転移圧は単調に増加した。

④ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／バクセン酸(cis-11)系 (直鎖／シス-11系)

20℃における相図を図14に示した。上述したミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／ペトロセリン酸(cis-6)系 (図12)やミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／オレイン酸(cis-9)系 (図13)と同様に、この系もまた、単調増加の相図を示した。

### 3-4 エネルギー変化量

膨張膜から凝縮膜へ相変化する際のエネルギー変化量 $\Delta u^*$ を(3)式より算出した。なお、 $\Delta u^*$ の値が負になるのは、凝縮膜状態のエネルギーの値が膨張膜状態のエネルギーの値より低いからである。

①ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／ステアリン酸(C<sub>18</sub>)系 (直鎖／直鎖系)

エネルギー変化量—組成曲線を図15に示した<sup>2)</sup>。エネルギー変化量は、ステアリン酸(C<sub>18</sub>)の組成の増加に伴って増加した。これは、ステアリン酸(C<sub>18</sub>)の組成の増加に伴って、相変化する際の膨張膜状態のエネルギーの値と凝縮膜状態のエネルギーの値の差が大きくなることを示している。換言

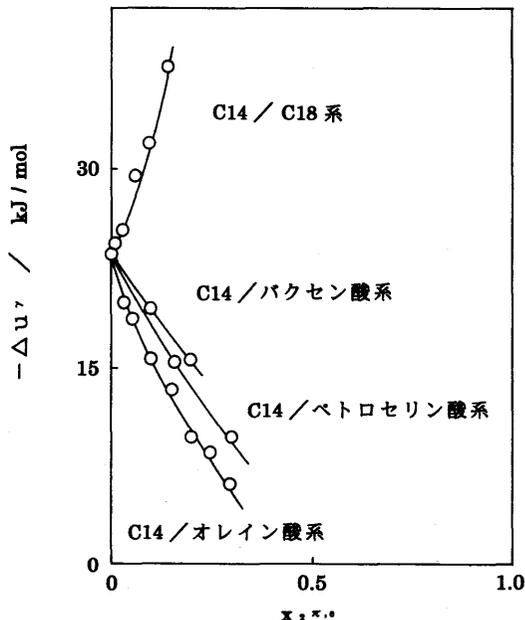


図15 エネルギー変化量—組成曲線 (20℃)

すれば、ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)にステアリン酸(C<sub>18</sub>)を混合すると膜の安定化が起り、膜形成物質分子間のpacking状態が密になることを示している。

②ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／ペトロセリン酸(cis-6)系 (直鎖／シスー6系)

エネルギー変化量—組成曲線を図15に示した。上述したミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／ステアリン酸(C<sub>18</sub>)系とは逆に、ペトロセリン酸(cis-6)の組成の増加に伴ってエネルギー変化量は単調に減少した。これはペトロセリン酸(cis-6)の組成の増加に伴って、シス形二重結合の立体障害効果のためミリスチン酸(C<sub>14</sub>)とペトロセリン酸(cis-6)の炭化水素鎖間の相互作用が妨げられ、相変化する際の膨張膜状態のエネルギーの値と凝縮膜状態のエネルギーの値の差が小さくなるからである。換言すれば、ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)にペトロセリン酸(cis-6)を混合すると膜の不安定化が起り、膜形成物質分子間のpacking状態が粗になることを示している。

③ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／オレイン酸(cis-9)系 (直鎖／シスー9系)

エネルギー変化量を図15に示した<sup>2)</sup>。上述したミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／ペトロセリン酸(cis-6)系と同様に、オレイン酸(cis-9)の組成の増加に伴ってエネルギー変化量は単調に減少した。なお、エネルギー変化量—組成曲線の傾き、つまり組成増加に対するエネルギー変化量の減少の度合いは、ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／オレイン酸(cis-9)系の方がミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／ペトロセリン酸(cis-6)系より急であった。このことは、ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)との混合膜において、head から9番目の炭素にシス形二重結合のあるオレイン酸(cis-9)の方がhead から6番目の炭素にシス形二重結合のあるペトロセリン酸

(cis-6)より、炭化水素鎖間の凝集力をより低下させることを示している。

④ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／バクセン酸(cis-11)系 (直鎖／シスー11系)

エネルギー変化量—組成曲線を図15に示した。上述したミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／ペトロセリン酸(cis-6)系やミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／オレイン酸(cis-9)系と同様に、バクセン酸(cis-11)の組成の増加に伴ってエネルギー変化量は単調に減少した。なお、エネルギー変化量—組成曲線の傾きは、ミリスチン酸(C<sub>14</sub>)／ペトロセリン酸(cis-6)系の傾きよりさらに緩やかであった。

最後に、本研究で行った直鎖／直鎖系及び直鎖／不飽和脂肪酸系の混合単分子膜に関して表面圧—面積曲線、面積—組成曲線、二次元の相図、エネルギー変化量の組成依存性の結果を表3に要約した。シス形二重結合の位置の影響は、(1)不飽和脂肪酸のπ-A曲線の面積増加に関しては、head から6番目>head から9番目>head から11番目の順に大きかった、また、(2)混合単分子膜におけるエネルギー変化量—組成曲線の傾き(膜の不安定化)に関しては、head から9番目>head から6番目>head から11番目の順に大きかった。以上のことから、シス形二重結合の位置の影響は、面積増加に関してはheadの方が大きくtailにシフトするに従って小さくなり、エネルギー減少に関しては中央部の方が大きくhead、または、tailにシフトするに従って小さくなることが分かった。

本研究の一部は、日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会(平成9年11月1日、宮崎大学工学部)で発表した。

表3 直鎖脂肪酸／直鎖脂肪酸および直鎖脂肪酸／不飽和脂肪酸混合単分子膜の物性

	C <sub>14</sub> /C <sub>18</sub> 系	C <sub>14</sub> /cis-6系	C <sub>14</sub> /cis-9系	C <sub>14</sub> /cis-11系
π-A曲線の面積	減少	増加	増加	増加
面積—組成曲線	加成性が成立	加成性から正のずれ	加成性から正のずれ	加成性から正のずれ
二次元の相図 (平衡表面圧の組成依存性)	減少	増加	増加	増加
エネルギー変化量の組成依存性	増加	減少	減少	減少

参考文献

- 1) G.L.Gains,Jr., "Insoluble Monolayer at Liquid-Gas Interfaces", Wiley-Interscience, New York, 1966, p.235.
- 2) 松尾 洋: 山口女子大学家政学部研究報告、**23**, 1 (1997).
- 3) G.L.Gains,Jr., *J. Colloid and Interface Sci.*, **21**, 315 (1966).
- 4) F.Vilallonga, R.Altschul and M.S.Fernandez, *Biochim. Biophys. Acta*, **135**, 406 (1967).
- 5) K. Motomura, *Adv. Colloid Sci.*, **12**, 1 (1980).
- 6) T. Seki and T.Tanaki, *Chem. Lett.*, 1739 (1993).
- 7) H. Menzel, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3747 (1994).
- 8) N.K.Adam and G.Jessop, *Proc. Roy. Soc.(London)*, **A112**, 362 (1926).
- 9) A.H.Hughes and E.K.Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A140**, 253 (1933).
- 10) K.Sekita, M.Nakamura, K.Motomura and R. Matuura, *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.*, **C10**, 5 (1976).
- 11) H.Matuo, K.Motomura and R.Matuura, *Chem. Phys. Lipids*, **28**, 385 (1981).
- 12) H.Matuo, K.Motomura and R.Matuura, *Chem. Phys. Lipids*, **28**, 281 (1981).
- 13) H.Matuo, K.Motomura and R.Matuura, *Chem. Phys. Lipids*, **29**, 55 (1981).
- 14) 松尾 洋: 山口女子大学家政学部研究報告、**21**, 55 (1995).
- 15) R.Defay, I.Prigogine, A.Bellmans, and D.H. Everett, "Surface Tension and Adsorption", Longmans, London, 1966, p.77.