



Title	不飽和脂肪酸の結晶多形と相転移に関する構造化学的研究
Author(s)	金子, 文俊
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36378
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	かね 金	こ 子	みみ 文	とし 俊
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	8551	号	
学位授与の日付	平成元年3月24日			
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	不飽和脂肪酸の結晶多形と相転移に関する構造化学的研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	小林 雅通		
	(副査)			
	教授	寺本 明夫	教授	勝部 幸輝

論文内容の要旨

cis-二重結合を含む不飽和アシル鎖は生体組織に広く分布し、リン脂質二重層の流動性を増大して生体膜の機能を活性化する重要な役割を担っている。また、不飽和アシル鎖を含む脂質物質は食品、化粧品、医薬品などの産業分野において飽和脂肪酸に比べより広い用途を持つ。このような重要性にも拘らず、これらの化合物の分子レベルでの構造研究は代表的な不飽和脂肪酸であるオレイン酸についてさえ殆どなされていない。従来、不飽和酸は高純度試料を得ることが難しく、さらに複雑な多形現象を示すために単一相試料の作成が困難であり、また振動分光、X線回折による精密な構造解析に不可欠な良質な単結晶が得難く、融点も低いために実験上種々の困難が生じ、物理化学研究の対象となることが少なかった。最近になって分離操作、バイオ技術の急速な発展により高純度の不飽和脂肪酸が入手可能となり研究の途が開かれた。

本研究では、超高純度の試料を用いて最も基本的な脂質化合物として cis-二重結合を一つ含む一連の不飽和脂肪酸の多形構造を振動分光およびX線回折の手法により解析し、構造と相の安定性との関連や不飽和鎖の流動性に直接関係すると考えられる相転移の分子機構を明らかにした。併せて、より複雑な脂質化合物の構造研究に適用できる分光法とX線回折に関する基礎データの集積と新たな研究手段の確立を目指して研究を進めた。

本研究により以下の知見を得た。

- (1) cis型オレフィン基の conformation は skew, cis, skew および skew, cis, skew' の2形に大別されるが、skewを標準値 ($\pm 120^\circ$) から変化させることにより種々の分子形態を取り、それに応じてオレフィン基の両側の炭化水素鎖の副格子構造も $O'//$, $T//$, $O\perp$ と変化する。これが飽和

鎖に比べてより多彩な多形現象を生じる原因となっている。

- (2) 不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸には見られない秩序-無秩序型の可逆固相転移を示すことを見いだした。この相転移は、2分子層界面近傍における分子鎖末端部分のコンフォメーションの乱れにより誘起される部分融解過程である。秩序相においても炭素原子の熱振動の振幅は不飽和基からメチル基に近づくにつれて増大することを実証し、不飽和アシル鎖の流動性に分子論的な説明を与えた。
- (3) 不飽和アシル鎖の運動性は化学構造や分子形態だけでなく鎖の横方向のパッキングおよび2分子層界面のパッキングによっても支配され、そのために上記の相転移挙動は多形構造によって異なる。特に不飽和アシル鎖のメチル基側の鎖の長さおよび偶奇性と相の安定性の相関について経験則を導いた。
- (4) 脂質長鎖化合物の構造解析の手段として、分子鎖の傾き方向を調べるのに有効な単結晶の偏光反射スペクトル法を開拓した。
- (5) より複雑な系の構造研究に有用な構造（分子構造、副格子、運動状態等）とスペクトルデータとの関係を整理し、オレイン酸メチルエステルに適用してその多形構造を解明した。

論文の審査結果の要旨

シス型二重結合を含む不飽和アシル鎖は生体組織中に広く分布し、脂質膜の流動性を高めその機能を活性化する役割を担っている。また、不飽和脂質化合物は工業的にも広い用途をもっている。このように重要な物質にも拘らず、これまで高純度試料が得られず、また極めて複雑な多形現象を示すために単一相試料を作るのが困難で分子レベルでの構造研究はほとんどなされていなかった。最近になって高純度試料の入手が可能となり本格的な物理化学研究の途が開かれた。

金子君の研究は最も基本的なシス型二重結合を1つ含む一連の長鎖不飽和脂肪酸について多形構造を振動分光法およびX線回折法によって解析して構造上の特性を知ると共に不飽和鎖の流動性に直接関係すると考えられる相転移の分子機構を明らかにすることを目的として行なわれた。

同君は一連の不飽和脂肪酸結晶に現れる種々の分子形態、副格子構造、単位胞構造、および層状多形（ポリタイプ）などの構造を解析した。その結果、シス型オレフィン基のコンフォメーションは極めて特徴的で、 $skew-cis-skew$ と $skew-cis-skew'$ の2形に大別されるが、 $skew$ （または $skew'$ ）角を標準値（ $\pm 120^\circ$ ）から変えることによって種々の分子形態や副格子構造をとることが可能で、これが飽和脂肪酸に比べてより多彩な多形現象を示す理由であることを指摘した。また、二重結合によって分けられた2つの炭素鎖の中、メチル基側の炭素鎖の運動性が大きく、この部分のコンフォメーションの乱れによって誘起される秩序-無秩序型可逆固相転移を生ずることを見出し、不飽和アシル鎖のもつ流動性がこのような部分融解過程に由来することを明らかにした。さらに、本研究を通して脂質化合物の構造研究に適した測定法、解析法を開拓すると同時に構造とスペクトル特性を関連づける多くの情報を収集、整理した。

以上のように同君の研究は不飽和脂質化合物の構造的な特性を明らかにすると共に、高分子系を含めたより複雑な系の研究に重要な指針を与えたもので理学博士の論文として十分価値あるものと認める。