



Title	Vibrational Spectroscopic Study on Structures and Polymorphic Transformations of Triacylglycerols
Author(s)	矢野, 淳子
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41233
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	矢 野 淳 子
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 7 8 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 11 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	Vibrational Spectroscopic Study on Structures and Polymorphic Transformations of Triacylglycerols (振動分光法を用いたトリグリセリドの構造と結晶多形現象に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 田代 孝二
	(副査) 教 授 足立桂一郎 広島大学生物生産学部教授 佐藤 清隆 講 師 金子 文俊

論 文 内 容 の 要 旨

脂質の一種であるトリグリセリド (TAG) は、生体構成成分として重要な役割を果たしているだけでなく、工業的にも食品や医薬品の分野で幅広く利用されている。TAG は固体状態で極めて複雑な結晶多形現象を示す。この相転移挙動を分子レベルからミクロスコピックに解明することは、生体膜全般の構造と機能の相関を深く理解するうえで本質的に重要であるだけでなく、相転移に伴って生じる工業製品の劣化を防ぐ上でも切に望まれている。このように様々な点において、TAG の相転移機構に関する研究の重要性が長年にわたって指摘され、数多くの研究者が挑戦してきたが、残念ながら、基本的に重要な情報である分子の形態ならびに集合状態に関しては、ほとんど解明されていない。その最大の原因は、最も直接的な構造情報を与えてくれるはずの X 線構造解析に適した良質単結晶の作製の困難さにある。特に、生体機能にも関連が深く、工業的にも重要な働きをする準安定結晶型については、単結晶を得ることが本質的にできない。

振動分光法は X 線法に比べると試料の形態にそれほど大きな制約はなく、分子構造、結晶構造の僅かな差異を敏感に捉えることの出来る非常に有力な手法である。しかし、多くの場合、X 線回折法ほどに詳細な構造情報は得難いと言われてきた。本研究は、TAG 分子の 3 次元凝集構造を振動分光学の立場から解明することに初めて挑戦したものであり、振動分光法で可能な数々の測定方法を総合的に駆使することによって詳細な 3 次元構造情報を得ることに成功したものである。

得られた結果をまとめると以下ようになる。

- (1) TAG の構造解析を振動スペクトルを用いて行なうためには、構造と振動バンドとの関係をあらかじめ知っておく必要がある。そこで、これまでに唯一 X 線構造解析が行なわれた飽和単一酸型 TAG- β 型結晶を利用し、その分子構造、充填構造と振動スペクトルの関わりを詳細に解析した。特に、メチレン連鎖 (アシル鎖) に由来する複雑な一連のプロGRESSION バンドの帰属に成功したことで、TAG の構造解析上の大きな障害を一気に取り除くことが出来た。
- (2) 飽和混酸型 TAG の準安定多形について、様々の角度から試料に入射光を照射し、偏光透過法、高感度反射法、全反射減衰法などによって得たスペクトルを総合的に 3 次元解析した。そして (1) で得られた知見を基に、TAG 準安定結晶中におけるアシル鎖の充填構造を具体的に明らかにすることに初めて成功した。
- (3) 自然界に多く存在する飽和不飽和混酸型 TAG の結晶多形に対し、(1)、(2) で確立させた手法を適用、さらに試料

の一部を重水素置換した試料を合成して、これらの構造解析を行なった。また相転移に伴う飽和鎖と不飽和鎖の充填構造の変化についても、その詳細を解明することに成功した。

論文審査の結果の要旨

天然に存在する脂質トリグリセリド (TAG) は極めて複雑な結晶多形現象を示す。生体膜の構造と機能の関わりを知る上で、この TAG の相転移挙動を分子レベルから解明することが長い間切望されてきたが、単結晶試料調製などに極めて大きな困難が伴い、X線回折測定などによるアプローチは事実上不可能であった。振動分光法は試料に関する制約がそれほど大きくはないが、分子の集合状態を3次元的に解き明かす目的には極めて不利とされてきた。本研究は、その思い込みを見事に打ち破ったものであり、振動分光学における様々の手法を巧妙かつ総合的に駆使し、TAG 分子の3次元凝集構造ならびに相転移挙動を詳細に調べることに初めて成功した。その成果は生体機能解明のために重要な基礎的情報を与えたものとして高く評価されており、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。