The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Structural and Dynamical Study on Polymorphism of cis-Unsaturated Lipid Compounds
Author(s)	秋田, 恭世
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45601
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	秋　田　恭　世（あき　た　ちか　よ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　１９２３３　号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 理学研究科高分子科学専攻
学　位　論　文　名	Structural and Dynamical Study on Polymorphism of *cis*-Unsaturated Lipid Compounds （cis-不飽和脂質化合物の結晶多形現象に関する研究：構造とダイナミクスの相関）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　則末　尚志 （副査） 教　授　足立桂一郎　　助教授　金子　文俊

論　文　内　容　の　要　旨

cis-二重結合を含む炭化水素鎖は天然産出の脂質化合物に多く含まれている。生体膜における cis-不飽和鎖の役割は詳しく調べられ、cis-二重結合はアシル鎖を大きく折り曲げ、アシル鎖の側面方向への密な凝集を阻害して、低温における生体膜の流動性と機能性の維持を助ける役割を担っていることが明らかになっている。しかし、脂質の工業的な応用面ではより重要な固相での cis-二重結合の凝集構造と運動性に与える影響についてはほとんど明らかになっていない。そこで本研究では、固体油脂の主成分トリアシルグリセロール（以下 TAG と略）の多形現象を、X線回折法、赤外・ラマン分光法、固体 NMR 法、中性子準弾性散乱法を用いて調べ、その結果を飽和、trans-不飽和 TAG と比較検討し、cis-二重結合が、凝集構造に与える影響、さらに動的性質との相関について明らかにすることを試みた。以下、その概略を述べる。

【cis-不飽和 TAG の結晶多形の凝集構造】結晶化条件の違いによって、安定相 β と準安定相 β' と α が生じる。cis-二重結合の影響は安定相 β 相では少なく、通常の飽和、trans-不飽和 TAG と同様に、アシル鎖のコンフォメーション規則性は高く、鎖の側面方向の凝集様式は T//副格子をとっている。一方、準安定相、特に α 相の構造は大きな変化が生じている。副格子の点では、二重結合からグリセロール側とメチル基側のアシル鎖は、飽和、trans-不飽和 TAG で観測される通常の六方晶副格子より分子鎖がかなり緩くパッキングされた擬六方晶副格子と六方晶副格子を形成しているが、この緩い副格子構造は冷却してもほとんど収縮を示さないという特異的な性質を示すことが分かった。また、グリセロール側のアシル鎖にコンフォメーションの乱れが含まれるが、冷却してもこの乱れは解消されない。

【固体脂質化合物における結晶多形の動的性質】固体脂質の動的性質を調べた研究は非常に少ない。そこでまず、中性子準弾性散乱法を用いて飽和 TAG の結晶多形における動的性質の解明を行った。β 相は密な充填構造をとるため、その運動は高温域まで調和振動子的である。一方、緩い充填構造をとる α 相では、200 K 付近から鎖軸周りの揺らぎ運動も活発になり運動の非調和性が高くなることが分かった。cis-不飽和 TAG においても同様な結果が得られた。

固体 ^{13}C NMR 法は、運動情報と構造情報を同時に明らかにすることができる優れた手法であるが、構造とスペクトルの関係に関する基礎的な情報が欠如しているため、固体状態の脂質化合物、特に不飽和鎖を含むものについては適用例が非常に少ない。そこで、結晶構造が既知の cis-不飽和脂肪酸（オレイン酸）の各多形変態のスペクトルを詳細に解析し、全炭素原子の帰属を行い、特に固相の凝集状態に大きな影響を与える二重結合周りのコンフォメーションと化学シフトの関係を明らかにした。この結果を cis-不飽和アミド（オレアミド）の相転現象に応用し、二重結合とアミド基が動的性質に与える影響を明らかにした。

以上のように、本研究では cis-二重結合がアシル鎖の側面方向の凝集様式とその運動性に大きな影響を与えることを具体的に明らかにした。また固体脂質の動的性質の解明において、固体 ^{13}C NMR 法や中性子準弾性散乱法が有効であることを示した。

論文審査の結果の要旨

cis-不飽和炭化水素鎖は脂質分子の集合状態に大きな影響を与えるために、生体膜を始めとした生体組織の機能、そして脂質の原料とする工業製品の機能に対して著しい影響を及ぼすことは良く知られている。しかし、cis-不飽和炭化水素鎖が脂質分子の凝集構造と動的性質に対してどのような変化を与えるかという点については、具体的な知見が極めて乏しい。本研究は、cis-不飽和トリアシルグリセロール（TAG）の各結晶変態の構造と運動性を調べ、それを飽和 TAG ならびに trans-不飽和 TAG と比較することにより、cis-不飽和炭化水素鎖の特性を明らかにすることを目的として行われた。

申請者は、まず cis-二重結合が炭化水素鎖の側面方向のパッキング様式、いわゆる副格子構造へ及ぼす影響を具体的に明らかにするために、cis-不飽和 TAG の各結晶変態の構造を赤外・ラマン分光法とX線回折法を用いて詳細に調べた。その結果、安定相において cis-不飽和 TAG の副格子構造は飽和 TAG や trans-不飽和 TAG のものと本質的な違いはないこと、準安定相特に α 相においては cis-二重結合が炭化水素鎖のパッキングを著しく阻害するために、cis-不飽和 TAG の副格子構造は飽和 TAG や trans-TAG と比べて密度が大きく低下すること、また温度降下による副格子の熱収縮は特異的に小さいこと、が明らかになった。

また申請者は、多くの高分子や分子性結晶の動的性質の研究に活用されているにも関わらず、これまで脂質固体の研究には用いられなかった中性子準弾性散乱法の導入を試みた。まず飽和 TAG の各結晶変態における炭化水素鎖の運動性を調べ、安定相では分子鎖は調和性の高い運動を高温まで保つが、準安定相では 200 K 以上になると分子軸回りの揺らぎが著しく増大し運動の非調和性が高くなることを明らかにした。次に cis-不飽和 TAG の各結晶変態を調べ、分子鎖の運動性は飽和 TAG と基本的に同じ傾向であることを示した。

さらに申請者は、固体高分解能 NMR 法の有効性に着目し、cis-不飽和脂質研究への適用を試みた。まず、cis-不飽和鎖の形態やパッキングが ^{13}C NMR スペクトルにどのように反映されるかを明らかにするために、各結晶変態の結晶構造が既知である cis-不飽和脂肪酸において ^{13}C NMR スペクトルの詳細な解析を行い、全炭素原子の帰属を決定するとともに、固体構造に著しい影響を与える cis-二重結合部分のコンフォーメーションと化学シフトの関係を明らかにした。これを基に cis-不飽和アミドの固相転移現象を解析し、その有効性を示した。

以上のように、申請者は cis-不飽和脂質固体の構造と運動性の特性を明らかにするとともに、新しい固体研究手段を導入し、その有効性を実証した。これは、脂質にとどまらず、cis-不飽和炭化水素鎖を含む分子集合状態の研究の発展に大いに貢献するものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。