

### 3P091

## トリアシルグリセロール (1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl glycerol) の ラマンスペクトルと結晶多形間構造転移

(東大院理<sup>1</sup>、(独)農研機構<sup>2</sup>)

○本山三知代<sup>1, 2</sup>、安藤正浩<sup>1</sup>、岡島元<sup>1</sup>、佐々木啓介<sup>2</sup>、瀧口宏夫<sup>1</sup>

【序】トリアシルグリセロールはグリセロールの水酸基に3分子の脂肪酸がエステル結合した中性脂肪の一つであり(図1)、結晶多形(図2(b)<sup>1-3</sup>)があることが知られている。トリアシルグリセロールの多形の同定はこれまで示差走査熱量測定やX線構造解析により主に行われてきた。本研究では、分子構造や存在状態についてより多くの情報を与えるラマン分光法を用い、結晶多形間転移について詳細な情報を得ることを目指した。

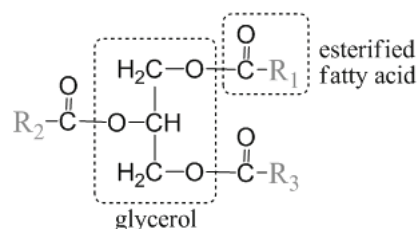


図1 トリアシルグリセロールの基本構造。

POP: R<sub>1</sub>=C16:0, R<sub>2</sub>=C18:1, R<sub>3</sub>=C16:0

【実験】トリアシルグリセロールとして、生体に多く存在するものの一つである1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl glycerol : POP (純度~99%、Sigma) を用いた。指紋領域のラマンスペクトル測定には785-nm 励起共焦点顕微ラマン分光装置を用いた。石英カバーガラスに滴下したPOP (3  $\mu$ l) を顕微鏡ステージ上の温度コントローラを用いて温度変化させ、融液および各結晶多形(多結晶)と多形転移中のラマンスペクトルを測定した。すなわち、(1)60°C以上で10分間保持後(融液)、(2)-40°C以下に急冷直後( $\alpha$ 型結晶)、(3)20.4 $\pm$ 1.0°Cに昇温(newtonian heating)直後、(4)昇温後10分間保持後( $\gamma$ 型結晶)、(5)27.8 $\pm$ 0.5°C昇温直後、(6)昇温後40分間保持後( $\beta'$ 型結晶)、(7)30.5°Cに昇温直後、にスペクトルを取得した。

#### 【結果と考察】

温度変化に伴い顕著なスペクトルの変化が観察された(図2(a))。 $\gamma$ 型多形形成後と $\beta'$ 型多形形成後の昇温過程において一度結晶が消失するのが顕微鏡像より確認され、このときのスペクトル(5)(7)は融液のもの(1)に極めて近かったことから、本実験条件ではこれらの結晶多形転移過程は融液媒介転移であったと考えられる。

各結晶多形のラマンスペクトルには、飽和炭化水素鎖の *trans* C-C 結合に由来する鋭いバンド(1296、1128、~1062  $\text{cm}^{-1}$ ) が観察された(図2(a))。これは、各結晶多形において飽和炭化水素鎖の多くが *all-trans* 構造をとっていること(図2(b)<sup>1-3</sup>)に対応する。また、結晶のスペクトルでは融液に比べてC=O伸縮振動のバンド(~1740  $\text{cm}^{-1}$ )が低波数側へシフトしており、これは結晶において立体構造が制約を受けているためと考えられる。

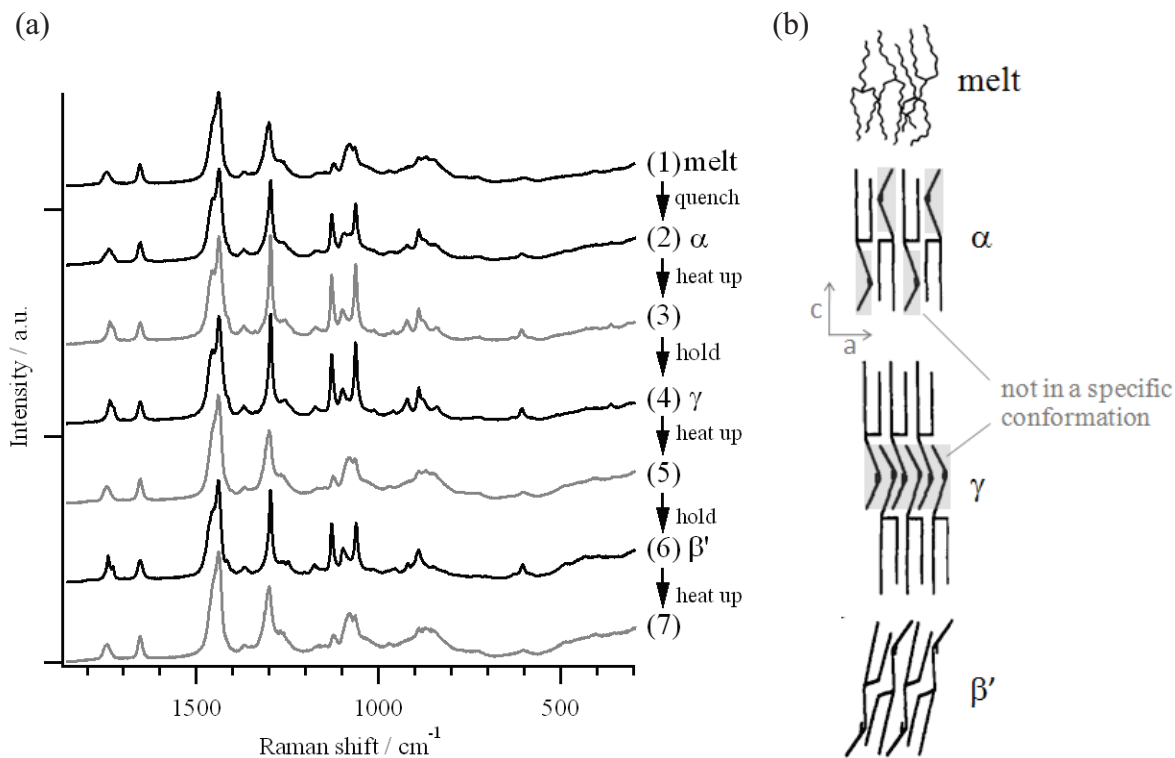


図2 POPのラマンスペクトルと分子モデル。(a) 785-nm 励起顕微ラマンスペクトル。右側の矢印は時間経過を示す。灰色のスペクトルは多形転移中のもの。(b) 分子モデル。多形転移は $\alpha$ 型、 $\gamma$ 型、 $\beta'$ 型の順に起こる。

$\alpha$ 型結晶多形においては、 $1080\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなバンドが検出された。これは、 $\alpha$ 型では炭化水素鎖の回転の自由度が保持されていること<sup>4</sup>に対応する。 $\gamma$ 型多形のスペクトルには、TG-コンホメーションに由来する $\text{CH}_3$  waggingのバンド( $840\text{ cm}^{-1}$ )<sup>5</sup>が明瞭に観察され、 $\gamma$ 型多形に特有の炭化水素鎖末端メチル基の環境を反映しているものと考えられた。 $\beta'$ 型のスペクトルに見られる $1416\text{ cm}^{-1}$ のバンドは結晶副格子構造に由来する $\text{CH}_2$  scissoringバンドの開裂によるものと報告されている<sup>1,6</sup>。以上のことから、ラマンスペクトルよりトリアシルグリセロールの多形の同定が可能であることが分かった。

#### 参考文献

- (1) Yano J, Ueno S, Sato K, Arishima T, Sagi N, Kaneko F, Kobayashi M *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 12967-12973.
- (2) Kodali DR, Atkinson D, Redgrave TG, Small DM *Journal of Lipid Research* **1987**, 28, 403-413.
- (3) Sato K, Kigawa T, Ueno S, Gotoh N, Wada S *Journal of the American Oil Chemists Society* **2009**, 86, 297-300.
- (4) Clifford J *Nature* **1962**, 195, 568-&.
- (5) Zerbi G, Magni R, Gussoni M, Moritz KH, Bigotto A, Dirlikov S *Journal of Chemical Physics* **1981**, 75, 3175-3194.
- (6) Sato K, Arishima T, Wang ZH, Ojima K, Sagi N, Mori H *Journal of the American Oil Chemists Society* **1989**, 66, 664-674.