

(阪大院理<sup>1</sup>・東邦大薬<sup>2</sup>・構造機能研<sup>3</sup>)○秋田恭世<sup>1</sup>・川口辰也<sup>1</sup>・金子文俊<sup>1</sup>・山室修<sup>1</sup>・秋田弘幸<sup>2</sup>・尾能満智子<sup>2</sup>・鈴木正夫<sup>3</sup>

脂質は、蛋白質、糖、核酸とならんで、代表的な生体構成分子である。また工業的にも、食品、医薬品、化粧品などの主原料として広く用いられている。脂質化合物は各種の官能基と疎水基が結合をした化学構造を持ち、その各構成要素の構造を変えることで分子間相互作用や、各部の幾何学的サイズなどのバランスを調節できるため、様々な凝集構造と物理化学的性質をもつ多様な脂質化合物が存在することが知られている。生体膜に含まれる脂質化合物はその構造的特徴を生かしながらマイクロドメインを形成し、生体膜内の各器官の機能に重要な役割を果たしている。このような脂質の機能を構造の観点から調べることは、基礎と応用の両面から重要と考えられる。

脂質-水系では脂質化合物の炭化水素鎖部分は、様々な状態変化に応じてその凝集状態を変え、またそれに連動して運動性も変化することは良く知られている。しかしトリグリセリドなど固相で多様な結晶変態をもつ脂質化合物において、各結晶変態間で炭化水素鎖部分の凝集構造と性質がどのように変化するかについてはまだ詳細には調べられていない。そこで、我々は先ず最もシンプルな構造をもつ単一酸型トリグリセリドの一つトリステアリン[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(OCOC<sub>17</sub>H<sub>35</sub>)<sub>3</sub>, 以下 SSS]に着目して、その炭化水素鎖の充填構造とその乱れについては X 線回折法、中性子回折法(日本原子力研究所 HERMES を使用)と赤外・ラマン振動分光法を用いて、また炭化水素鎖の運動性については中性子準弾性散乱法(日本原子力研究所 AGNES を使用)と <sup>13</sup>C 固体 NMR 法を用いて調べた。

【準安定 α相の構造と温度変化】SSS は結晶化条件の違いにより、副格子構造(炭化水素鎖の側面方向のパッキング)が異なる三種の固相状態が発生する。結晶化温度が下がるにつれて、生じる固相は安定相 β、準安定相 β′、αと変わる。融液の急冷固化により生じる準安定 α相は、分子が安定な形態をとる間もなく運動性を失って固化した状態である。

α相の粉末 X 線回折では、六方晶副格子(H 副格子；炭化水素鎖の骨格平面が鎖軸回りに統計的に乱れている)の(100)面に対応する対称的なピーク(d=4.16 Å)を示す(Fig. 1 上)。冷却すると、H 副格子のピークは擬六方晶副格子(p-H 副格子；局所的に 0 ⊥ に近い配置)の(110)面と(200)面に 2つのピーク(d=4.16 Åと 3.71 Å)へ分裂する(Fig. 1 下)。この領域のプロファイルをもつ H 副格子と p-H 副格子の各成分に分離して解析すると、冷却による p-H 成分の増加に伴い、始め 90%以上あった H 副格子成分の強度は 30%

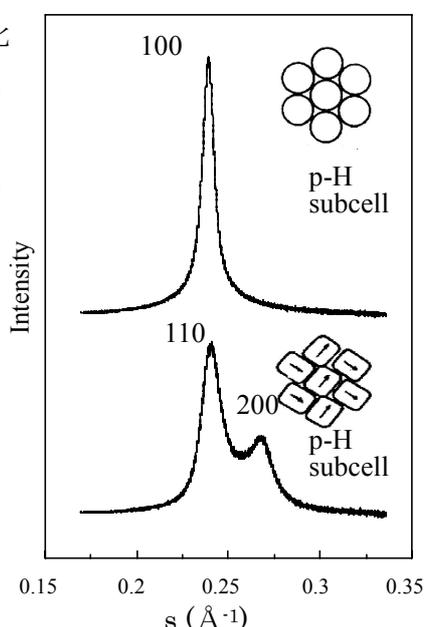


Fig.1 X 線副格子反射プロファイル

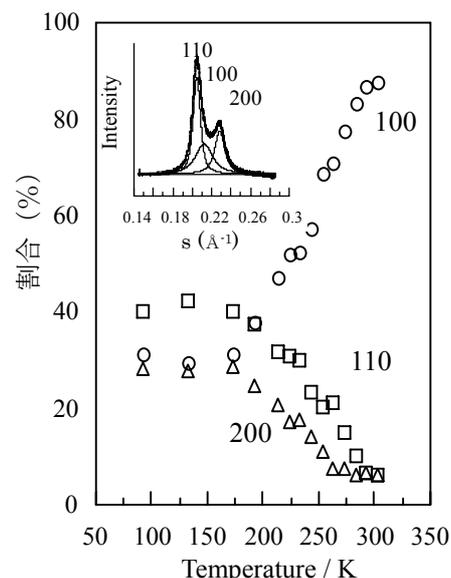


Fig.2 積分強度の温度依存性

にまで減少することが分かった (Fig. 2)。同様の結果は、副格子構造に敏感な赤外 CH<sub>2</sub> 横揺れならび CH<sub>2</sub> 挟み振動領域からも得られた。

H 副格子成分が著しく減少する 300K から 200K 付近の領域では、Fig. 3 に示すように H 副格子の (100) 反射の半値幅は著しく増大していく。一方、p-H 副格子の (110) と (200) 反射の幅は狭まっていく。このことは  $\alpha$  相が sub- $\alpha$  相へ変化していく際には、H 副格子が連続して規則構造をとるドメインのサイズが急激に減少していくこと、それに伴い p-H 副格子のドメインは徐々に大きくなることを意味している。この反射の幅の変化には、ドメインサイズに加えて格子の二次の乱れの影響も考えられるが、両方の寄与を分けて解析するには、副格子の高次反射に関する情報が必要である。しかし X 線回折法では広角で反射強度が急激に減少するため、高次の反射を得ることは困難である。そこで全重水素化した SSS サンプルを合成し、各原子の散乱長が回折角にほとんど依存しない中性子回折法を用いて、二次までの副格子反射を測定した (Fig. 4)。 $0.24 \text{ \AA}^{-1} (= 2 \sin \theta / \lambda)$  付近に副格子一次反射に加えて  $0.46 \text{ \AA}^{-1}$  付近に副格子二次反射も明瞭に観測される。これらの反射を H 副格子と p-H 副格子の成分で分離してパラクリスタル理論に基づく解析を行い、反射の幅の変化は主としてドメインサイズの変化に由来することが分かった。詳しい結果は、当日報告する。

【凝集構造が運動性に与える影響】各結晶変態における分子の運動性について、中性準弾性散乱法と <sup>13</sup>C 固体 NMR 法を用いて検討した。293K では緩い充填構造である H 型副格子を形成する  $\alpha$  相では一分子鎖当たりの占有断面積が、T//副格子の  $\beta$  相に比べて 7%ほど大きい。このパッキングの違いは分子の運動性を大きく変えている。

中性子散乱の弾性散乱強度の Q 依存性から得られる原子の平均二乗変位  $\langle U^2 \rangle$  は  $\alpha$  相では、 $\beta$ 、 $\beta'$  相と比較して著しく大きく (Table 1)、また準弾性散乱成分の半値半幅から得られる分子運動の緩和時間も  $\alpha$  相で 36.1 ps と  $\beta$  相の 128.9 ps と比較して著しく短い。この  $\alpha$  相の高い運動性は、炭化水素鎖の軸まわりの揺らぎ運動によると考えられる。一方、冷却により断面積の差が少なくなった 193K では、 $\alpha$  相の  $\langle U^2 \rangle$  は著しく減少し、 $\beta$  や  $\beta'$  とほとんど変わらない。副格子が密な充填構造の p-H 型へと変化し軸周りの運動が抑制されたためと考えられる。固体 <sup>13</sup>C NMR による T1 測定からも同様な結果が得られており、幅広いタイムスケールでこのような構造に依存した炭化水素鎖の運動性の違いが生じることがわかる。

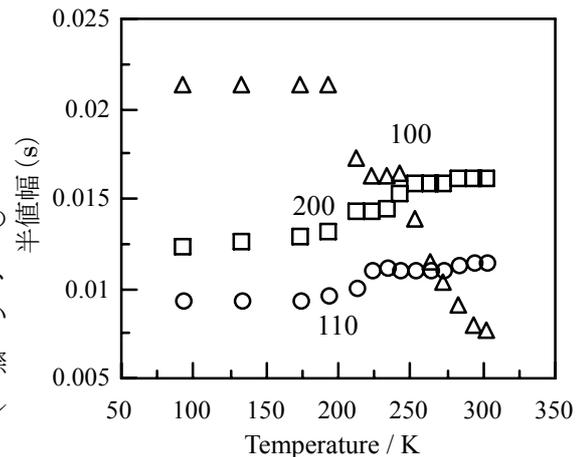


Fig.3 半値幅の温度依存性

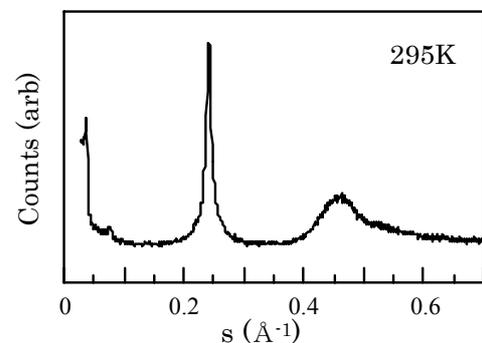


Fig.4 粉末中性子回折図形

Table 1 一分子鎖断面積 ( $\text{\AA}^2$ ) と平均自乗変位 ( $\text{\AA}^2$ )

		$\alpha$	$\beta$	$\beta'$
平均自乗変位 ( $\text{\AA}^2$ )	293K	0.47	0.35	0.15
	193K	0.15	0.13	0.10
占有断面積 ( $\text{\AA}^2$ )	293K	19.7	18.7	18.5
	193K	18.9	18.4	18.2