

1A05 不飽和脂質化合物の構造と運動性の相関に関する研究

(阪大院理) 秋田恭世, 川口辰也, 金子文俊

【序】 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。特に疎水基の炭化水素鎖部分は、不飽和結合の有無やタイプ、そして鎖長が異なることで多彩な構造と性質を示す。このような脂質分子の性質を分子ならびに集合状態の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

我々は、脂質における炭化水素鎖の形態の違いが、その凝集構造や運動性にどのような影響を与えるか明らかにするために、グリセリンの三つの水酸基が長鎖脂肪酸でエステル化された化学構造をもつトリアシルグリセロール (TAG) の結晶多形現象を研究している。今回、詳細に cis-不飽和鎖の影響を調べるため、アシル基の炭素数を 18 個に揃えて cis-不飽和単一酸型のトリオレイン(OOO)と、比較のために飽和単一酸型 TAG のトリステアリン(SSS)についても、X線回折、振動分光法と ^{13}C NMR 法を用いて調べて、その相違を検討した。

【トリオレインの結晶多形】 TAG の特徴の一つは、複数の固相状態を形成する、いわゆる結晶多形現象がある。一般的な TAG の多形現象を Figure 1 に示す。結晶化条件の違いにより、安定相 β と準安定相 β' 、 α が発生する。この融液の急冷固化で発生する α 相は更に冷却すると sub α 相と呼ばれる構造へと可逆的に変化する。これらの固体状態を特徴づけるものは、アシル基炭化水素鎖の側面方向のパッキングである副格子構造である。 β 相は分子鎖が平行に並ぶ T//型、 β' 相は垂直配置の O 型、 α 相は統計的に無秩序な配置をとる六方晶型、そして、sub α 相は局所的に O に近い配置を取る擬六方晶型副格子を形成する。

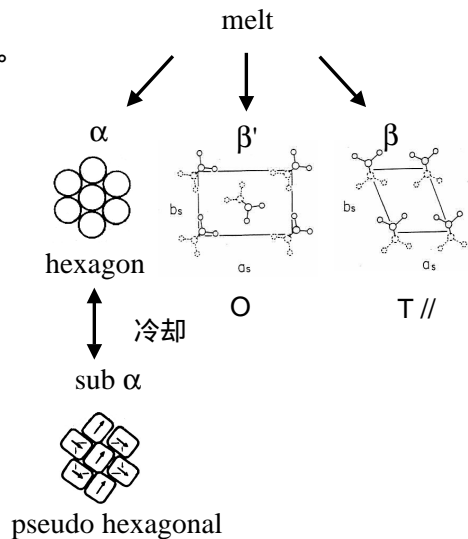


Figure 1. TAG の結晶多形現象

一方、トリオレインも急冷固化により得られる α 相、 α 相を約-25 で保持することで生じる β' 相、そして α 相を 0 付近で維持することにより得られる β 相がある。このうち β' 相と β 相は通常の飽和 TAG の β' 、 β 相と類似した特徴を示す。 β 相は、粉末 X 線回折では、 $d=4.55, 4.00, 3.75$ に T//副格子に特有な三つのピークが現れた。赤外スペクトルにおいても 720cm^{-1} に T//副格子に起因した CH_2 横揺れ振動の一本のピークが現れた。 β' 相においても、O 副格子に特有な $d=4.35, 3.87$ ピーク、そして 730cm^{-1} 、 720cm^{-1} に O に起因した CH_2 横揺れ振動の二本のピークが現れた。

一方、トリオレインの α 相は飽和 TAG の α 相とは著しく異なる特徴を示す。粉末 X 線回折 (Figure 2)においては、飽和 TAG の SSS は、融点に近い温度域では六方晶副格子に特徴的な対称的なピーク($d=4.16$)を示すが、冷却にともなって六方晶のピークは擬六方晶の2つのピ

ーク($d=4.16$ と 3.71)へ分裂する。これに対して、 000 の α 相では融点付近においても $d=4.33$ に極大をもつ幅広い非対称なバンドが観測されるが、冷却による顕著な変化は生じない。これは 000 の α 相では、高温域においても擬六方晶構造を高い比率で含んでいるが、冷却ではその比率は大きく変化しないことを意味している。

オレオイル鎖は、固相状態では通常ポリメチレン連鎖規則性に敏感なラマン C-C 対称伸縮領域において、二重結合よりメチル基側とグリセロール基側の二本のポリメチレン鎖に由来する振動が、異なった波数で現れる。 000 の α 相ではグリセロール基側鎖のバンドのみ著しく強度が減衰している。これはグリセロール基側に選択的にコンフォメーションの乱れが生じている事を意味している。

【トリオレインの動的性質】

上記で述べた 000 の α 相の特異性が ^{13}C NMR スペクトルにも現れた。Figure 3 に 203K でのスペクトルを示す。NMR スペクトルは 203K-153K いずれの温度でも変化せず、X 線回折や赤外分光法で得られた結果同様に、冷却による構造変化がないことがわかった。分子形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に敏感な二重結合炭素は、129.7 ppm に一本のピークを与え、二重結合の両隣の 2 この炭素は、ともに 29.3 ppm にシグナルを与えた。オレイン酸の結果(ref. 1)を参考にすると、トリオレインの α 相における二重結合周りのコンフォメーションは skew-cis-skew' であると結論できる。これらは赤外・ラマン振動分光法から予測されるものと一致する。

一方、内部メチレンに帰属される 32.9 ppm と 31.9 ppm 付近のピークは、ともに 203K といった低温にもかかわらず、極度先鋭化領域にあり T_1 の値は 1.8sec と 0.7sec 示した。同温度の SSS の T_1 (10.3sec ~ 37.0sec) と比べると著しく運動性が高いことが示唆される。

この様なトリオレインの特異性は、cis-二重結合のためにアシル基が中央で大きく折れ曲がり大きな立体障害が生じることに起因していると考えられる。つまり、cis-二重は高温域では対称性の高い六方晶副格子の形成を阻害し、低温域では熱収縮を抑える役割をはたしていると考えられる。

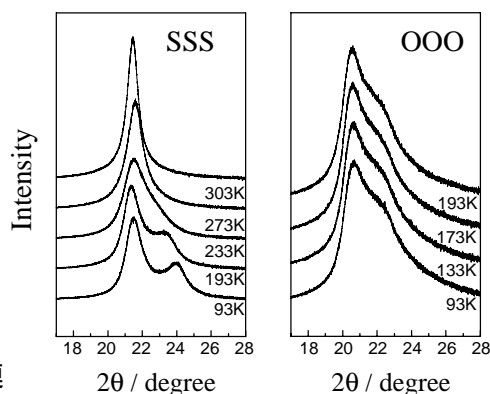


Figure 2. X 線プロファイルの温度変化

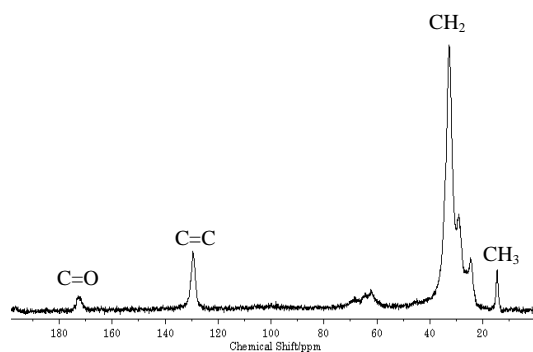


Figure 3. ^{13}C NMR スペクトル

参考文献

[1] Chikayo Akita, Tatsuya Kawaguchi, Hitoshi Yamamoto, Fumitoshi Kaneko, Masao Suzuki, Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(15), 4862.