

氏 名	皮 付 偉
学位の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記番号	甲理第130号 (文部科学省への報告番号甲第377号)
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2011年4月20日
学位論文題目	Conformational Evolution and Dynamic Behavior of Oleic and Linoleic Acids in Phase Transitions Investigated with Infrared and Near-infrared Spectroscopy
論文審査委員	(主査) 教授 尾崎 幸洋 (副査) 教授 玉井 尚登 准教授 佐藤 英俊 金子 文俊 (大阪大学大学院准教授)

オレイン酸 (*cis*-9-octadecenoic acid) などの不飽和脂肪酸は、リン脂質などの脂質の主たる構成物であると同時に、それそのものが生体中で非常に重要な役割を果たしている。したがって、不飽和脂肪酸の構造や動的挙動を分子レベルで研究することは、単に物理化学的興味のみならず、生体系における不飽和脂肪酸や脂質の構造や機能を明らかにする上でも重要である。不飽和脂肪酸の構造や機能の研究は、これまでに色々な立場から様々な手法を用いて行われているが、官能基レベルで構造の動的変化を調べた研究はあまりない。本論文の目的は、官能基ごとの動的挙動を追跡するのに適した赤外分光法を用いて、オレイン酸とリノール酸 (*cis*-9, *cis*-12-octadecadienoic acid) の相転移に伴う構造変化と動的挙動を各部位 (C=O, O-H, CH₃, C=C, アルキル鎖) ごとに研究することである。オレイン酸とリノール酸は二重結合をそれぞれ1個、2個持っているので、両者を比較することにより、不飽和結合の数と動的挙動との関係を明らかにすることができる。

論文内容の要旨

本論文は5つの章から成る。第1章は、オレイン酸の γ - α 相転移における構造変化と動的挙動について、赤外分光法を用いて研究した結果について報告している。筆者は、赤外スペクトルに観測される、*cis*-C=C、COOH、末端 CH₃基によるバンドと CH₂横揺れ-CH₂ひねりプログレッションバンドの温度変化を詳細に調べることにより、オレイン酸の各部分の構造変化を追跡した。プログレッションバンドの解析には simple-coupled oscillator モデルを用いた。その結果、以下のようなことが明らかになった。i) γ 相において温度が上昇するにつれ、末端メチル基の運動性が大きくなる。この運動性の増大は、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移点における大きな構造変化の前ぶれとなる “pre-disordering” として捕えられる。ii) COOH 基は γ 相においてゆっくりとした局所的な変化を示す。この γ 相における COOH 基の構造変化は二量体化した COOH 基の2つの異なる状態間の平衡シフトによって起こる。iii) 相転移点における大きな構造変化は、*cis*-C=C 基から末端 CH₃基にかけての部分で起こる。さらにこの研究において筆者は、CH₂横揺れ-CH₂ひねりプログレッション振動を用いることによって、CH₃基側と COOH 基側のアルキル鎖の構造を別々に調べることができることを示した。

第2章では、リノール酸の固体状態の low-temperature (LT) → middle-temperature (MT) 相転移について述べている。この研究で筆者は、=C-H の面外変角振動によるバンドや、CH₂横揺れ-CH₂ひねり振動プログレッションバンドが観測される900-760cm⁻¹の領域に注目し、まずその領域のバンドの帰属を試みた。そして、simple-coupled oscillator モデルを用いてプログレッションバンドを解析し、リノール酸の二つの *cis*-C=C- 結合によってアシル基がどのような影響を受けるのかを調べた。さらに、リノール酸の LT → MT 相転移において起こる構造変化とオレイン酸の $\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移において起こる構造変化を比較した。その結果、リノール酸の構造変化は二つの *cis*-C=C- 基の周りに局在しているのに対し、オレイン酸の構造変化は *cis*-C=C 基から末端 CH₃基に至るまで、広く広がって起こることが分かった。さらに、リノール酸の LT → MT 転移において起こる *cis*-C=C- 基のコンフォメーション変化はオレイン酸の $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移において起こるそれよりも小さいことが示された。

第3章は、エタノール中のオレイン酸、リノール酸の分子間相互作用に関するものである。筆者はこの研究において、ATR-IR (Attenuated Total Reflection-Infrared) 法と二次元相関分光法 (Two-Dimensional Correlation Spectroscopy; 2DCOS) を用いている。2DCOS については新しい hetero-system 2DCOS 法を提案している。エタノールの希薄溶液中では、カルボン酸の二量体構造が解離し、カルボン酸がエタノール分子と水素結合を形成すること、またエタノールの蒸発とともにオレイン酸、リノール酸は自己会合し、quasi-smectic 結晶構造を形成することが明らかになった。Hetero-system 2DCOS による研究から、リノール酸の会合体形成はオレイン酸のそれよりも速くおこることがわかった。筆者らは、C=C 結合の存在がオレイン酸やリノール酸の自己会合に重要な役割を果たしていると主張した。

第4章は、筆者が提案した Partial Least Square モデリングのための新しいスペクトル解析法 “variable-bagging (VB)” に関するものである。この方法は、波数軸に広く分布するスペクトル変数からの情報を圧縮し、干渉や簡単なノイズのような情報を持たない変数からの寄与を切り詰めることができるもので、各々の PLS モデリング過程に対して一組のスペクトル変数を構築する。したがって、VBPLS 法は通常の PLS 法よりは優れた検量線作成法となりうると主張している。筆者はこの方法を用いて非破壊的に測定したリングの近赤外スペクトルから甘さを予測する検量線を作成し、VBPLS 法が PLS 法より優れていることを示した。

第5章では、筆者はオレイン酸の相転移を近赤外分光法と因子分析を用いて研究した結果について報告している。筆者は、オレイン酸の近赤外スペクトルの温度変化を測定し、バンドの帰属を行った。その結果、近赤外スペクトルでは COOH 基によるバンドが相転移を研究するのに有効であること、および近赤外スペクトルでも CH₃基側と COOH 基側のアルキル鎖の構造を別々に調べることができることを示した。因子分析の結果から温度変化させた近赤外スペクトルは、3つの相のスペクトルに対応する3つの純スペクトルに分けられることが証明された。筆者はこの3つの純スペクトルが、それぞれどの温度範囲で観測スペクトルに寄与しているかを明らかにした。

論文審査結果の要旨

本論文はオレイン酸とリノール酸の相転移における構造変化と動的挙動に関するものである。オレイン酸、リノール酸はそれぞれ、*cis* 二重結合を1つあるいは2つ持つ不飽和脂肪酸で、これらの脂肪酸の構造や動的挙動を研究することは物理化学のみならず、生命科学の立場からも重要なことである。本論文の注目すべき点は、官能基ごとの構造、動的挙動を研究するのに非常に優れている赤外分光法をうまく用いて、*cis*C=C 基、末端 CH₃基、COOH 基、アルキル鎖などの動的挙動の温度変化を各部位ごとに調べたことにある。

本論文の重要な結論、寄与は以下の通りである。

- 1) オレイン酸については、過去に赤外分光法を用いた構造研究があるが、今回の研究はスペクトルの質、

スペクトル解析の詳細さなどにおいてはるかに優れている。その結果、温度変化に伴う各部位ごとの構造変化を追跡することができた。

2) simple-coupled oscillator モデルを用いて CH_2 横揺れ- CH_2 ひねりバンドプログレッションを解析することにより、オレイン酸、リノール酸のアルキル鎖のコンフォメーションを末端 CH_3 基側と COOH 基側に分けて調べることができた。

3) *cis*- $\text{C}=\text{C}$ -基を1つ持つオレイン酸と2つ持つリノール酸の構造、動的挙動の違いを調べ、オレイン酸の γ - α 相転移における構造変化は、*cis*- $\text{C}=\text{C}$ 基から末端 CH_3 基に至るまで、広がっているのに対し、リノール酸の構造変化は二つの *cis*- $\text{C}=\text{C}$ -基の周りに局在していること、またリノール酸の $\text{LT} \rightarrow \text{MT}$ 転移において起こる *cis*- $\text{C}=\text{C}$ -基のコンフォメーション変化はオレイン酸の $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移において起こるそれよりも小さいことを示した。

本論文の内容はすでに Bull. Chem. Soc. Jpn., J. Phys. Chem. B などに4編の論文として公表されている。さらに2編の関連論文が出版されている。また著者は7回の国内外の学会で本論文の内容を自ら報告している。審査委員は本論文の内容を中心に面接と公開の論文発表会を行い、著者が論文内容と用いた技法について十分な理解とともに関連する分野についても学識を有し、また将来の研究遂行に対しても十分な能力を持つことを確認することが出来た。以上のことより、審査委員会は本論文の著者が博士（理学）の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判定する。