

氏 名	松 木 和 憲 まつ き かず のり
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 659 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学 位 論 文 題 目	脂溶性ビタミン単分子膜の吸収スペクトルとそれらの 発色団の配向性

論文調査委員 (主 査) 教 授 浅井健次郎 教 授 中井祥夫 教 授 寺 本 英

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、生体膜に存在して生化学的な過程に関与している脂溶性ビタミンとその類縁化合物であるビタミン K₁, α -トコフェリルキノン (α -TQ と略す), ビタミンE, エルゴステロールおよびビタミンD₂ について, Langmuir-Blodgett 法により作成した単分子膜の紫外領域でのスペクトルを測定し, 膜の構造を調べたものである。

しかし単分子膜という状態では吸収強度が極めて小さいため, 申請者は Kuhn 等により開発された高感度分光計を自作し, 偏光による測定を行った。実験法としては, 単分子膜を石英プレート面の半分に吸着させ, 自励発振機により光束中を一定振動数で振動させ, 得られたシグナルをロックインアップで増巾するという方法によって微弱な吸収を測定するもので, この結果 2.5×10^{-8} 吸光度フルスケールで 4 % 以内の誤差で測定が可能となった。

この装置を用い, 膜面に対し垂直入射および 45° 入射の偏光スペクトルについて, 偏光面が入射面に垂直な P スペクトルと, 入射面に平行な S スペクトルの強度比を検討することによって, 膜を構成する分子の発色団の遷移モーメントの方向をきめると同時に, これらの物質の溶液中での吸収との比較から分子の集合状態についての推定を行っている。

この結果, すべての単分子膜について, 膜面内には異方性がないことと, 膜中で分子が膜面に対し一定の傾きを持って配向していることが認められた。遷移モーメントが分子軸に対し固定しているエルゴステロールについては, この偏光二色性から分子の配向角の厳密な決定が可能であり, 分子軸は膜面に垂直な軸のまわりに約 25° 傾いていることがわかった。この値は X 線回折により求められた配向角とよく一致するのみならず, この物質に見られる 4 個の吸収ピークそれぞれを用いて計算した値が約 5° の範囲内で一致し, この方法の妥当性を示している。

遷移モーメントが分子軸に対し内部回転により変り得るビタミン K₁, α -TQ, ビタミンE に対しては, 配向角の可能な範囲が決められるだけであるが, 分子形態を考慮するといずれの場合も分子軸は単分子膜

の法線に対し $0^{\circ}\sim 30^{\circ}$ の範囲にあることが示された。ビタミンDでは遷移モーメントの分子軸に対する方向が、二色比の変化を与えない特別な角度にあるため配向性の決定はできなかった。

また遷移モーメントの配向角と、単分子膜における吸収バンドの shift から、ビタミン K, α -TQ では、キノン発色団は少なくとも近距離ではスタックしているが、ビタミンEではスタックしていないことが示された。

これらの結果は脂溶性ビタミン単分子膜の配向構造、発色団の状態に関する分光学的方法を用いたはじめての定量的データとすることができる。

論文審査の結果の要旨

脂溶性ビタミンとその類縁化合物であるビタミン K_1 , α -トコフェリルキノン (α -TQ), ビタミンE, エルゴステロール及びビタミン D_2 は生体膜中に存在して生化学的な過程に関与している。また、ビタミン K_1 , α -TQ, ビタミンEは葉緑体中に含有されており、電子伝達系に関与していると考えられている。一方ステロイドホルモン類であるビタミン D_2 とエルゴステロールは、生体膜への強い親和性が知られている。このような点から、これらの物質の単分子膜状態での分子間相互作用やその集合形態の研究は生物学的・物理学的観点からも興味深いものがあるが、表面圧-面積曲線、表面電位等の表面物性についてはかなり調べられてはいるものの、その他の点についてはビタミンA類を除いてまだ殆んど調べられていない。従ってこれらの物質の吸収波長域での分光学的研究は非常に重要なテーマと考えられるが、単分子膜という状態に対する研究は、微弱な吸収を精度よく測定しなければならないため、まだめぼしい結果が得られていない。

申請者はこの問題にとり組むに当り、Kuhn 等により開発された高感度分光計を自ら組立て、石英板上に形成した単分子膜の偏光スペクトルを精度よく測定することに成功した。

得られた結果の第一点は、これらの物質のヘキサン溶液中での吸収と比較した所、単分子膜状態でのそれぞれの個々の吸収が、例えばビタミン K_1 と α -TQ では red-shift するに対し、ビタミンEでは殆んど shift がないことから、前者では膜中で分子が、少なくとも近距離では互にスタックしているのに対し、後者ではそれが起っていないであろうと結論した事である。またこの吸収ピークの shift は、つぎの分子鎖の配向決定にも利用されている。

第二の重要な結果は、偏光面が入射面に平行なPスペクトルと垂直なSスペクトルの強度比を求めて、これから発色団の遷移モーメントの方向、更には分子軸の配向をきめたことで、この解析が本論文の主要な部分を占めている。先ず観測された“みかけの吸収”から誤差の要因を補正して、SスペクトルとPスペクトルの真の二色比を求め、次いで分子軸に対する発色団の遷移モーメントの傾き角 θ をパラメーターとして、二色比Rから分子軸の膜面法線に対する傾き角 γ を求める式を導出した。

エルゴステロールやビタミン D_2 では発色団が分子軸に固定しているので、 θ は一定の値をとり、従って γ を unique に決めることが可能になる。このようにしてエルゴステロールについては分光学的方法で求めた γ と、X線回折から推定されている値の間により一致を得ることができ、併せてこの方法の妥当性をも裏付けている。しかしビタミン D_2 ではたまたま θ の値が特別な値に近い為Rの γ による変化が少な

く、実験精度の限界からこの方法では γ をきめる事ができない。

これに対し、ビタミン K, α -TQ, ビタミン E では発色団は分子内で回転することができるため θ の値を unique に規定できず、従って γ の値としてはある範囲に亘ることになる。しかし分子鎖の形態を考慮した上での膜内での分子配列の可能性を検討し、一方スペクトルの shift に関する McRae 等の研究結果を今回のデータに適用することによって、観測された二色比を与える γ の値を、ビタミン K₁ や α -TQ についてきめ、大体それが $0^\circ \sim 30^\circ$ 付近の範囲にあると推定し、 θ についても $60^\circ \sim 90^\circ$ であろうと評価している。

以上を要するに本研究においては、生体膜に関係の深い脂溶性ビタミン及びその類縁化合物の単分子膜について、はじめて信頼し得る分光学的データを得、膜の分子レベルでの構造を解析したもので、この方面の研究に寄与する所少なくない。よって本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと判断する。