

直鎖脂肪酸が媒介するオレイン酸の螺旋状集合体の成長挙動：pH 滴定による機構の解析

(北大院総化・北大院理) ○池上智則・景山義之・武田 定

【目的と背景】一つの分子がどのような過程で分子集合体を形成していくのかを知することは、生命を含めた高度な分子集積体の形成過程を知る上で、興味深い。本研究では、特定の条件下で、オレイン酸が集合化し、ミリメートルサイズの集合体を形成していく過程について検討したので報告する。

オレイン酸ナトリウムは水中で自己組織化し、pH に依存した集合体を形成する。pH9 ではユニラメラベシクルを、pH7 では油滴を形成する。この中間の pH 条件において、マルチラメラベシクル、ブロック状集合体、螺旋状集合体を形成する。Fig.1 にはオレイン酸ナトリウムを塩酸で滴定した滴定曲線とオレイン酸の集合体との相関を示してある。

【実験と結果】リン酸緩衝液中で、オレイン酸ナトリウムと長さの異なる脂肪酸塩を 1 wt% 添加・混合し、形成される集合体の顕微鏡観察を行った。炭素数 3～6 の短い脂肪酸塩を添加した場合には、オレイン酸ナトリウムのみの時と同程度の長さ(数十～百 μm)の螺旋状集合体が形成された。炭素数 9、10 の脂肪酸塩を添加した場合には、数ミリメートルの螺旋状集合体が形成された。炭素数 12 以上の長い脂肪酸塩を添加した場合には、オレイン酸のみの時より若干長い数百マイクロメートルの螺旋状集合体が形成された。

次に、オレイン酸ナトリウムの pH 滴定曲線の脂肪酸塩添加による変化を調べた。炭素数 3～6 の脂肪酸塩を 10 mol% 添加した場合、脂肪酸塩の中和は、オレイン酸の集合体の中和とは別途進行した。一方、炭素数 12 以上の脂肪酸塩を添加した場合、曲線はオレイン酸のみの場合と重なった。このことは、脂肪酸塩とオレイン酸それぞれのカルボキシ基に区別がないことを示している。炭素数 9、10 の脂肪酸塩を添加した場合には、脂肪酸塩が集合体および水中の双方に分散する、「動的平衡」にあると考えられる。

螺旋状集合体は塊状集合体を足場に伸びるように成長する。炭素数 9、10 の脂肪酸塩が動的平衡にあるため、水中のオレイン酸を塊状集合体に供給するメディエータとして働き、その結果、螺旋状集合体の成長が促されたと推察される。

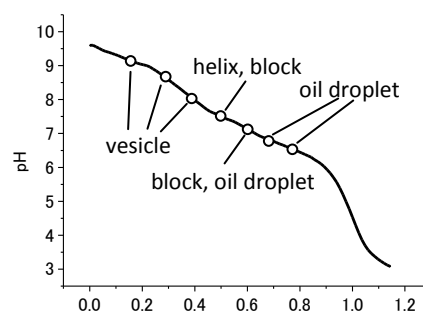


Fig. 1. pH-titration curve of sodium oleate in 0.1 mol/L NaCl aq.

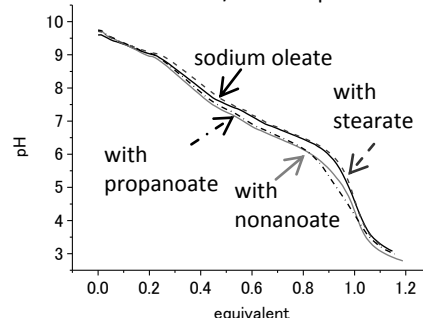


Fig. 2. pH-titration curve of mixed dispersion of oleate and fatty acid sodium salt (10 mol%) in 0.1 mol/L NaCl aq.

Aliphatic carboxylic acid mediated growing dynamics of helical myelin figure composed of oleate: mechanistic study using pH-titration

T. IKEGAMI, Y. KAGEYAMA, S. TAKEDA (Hokkaido Univ., y.kageyama@mail.sci.hokudai.ac.jp)

In water, oleic acid forms self-assemblies. The shapes of the self-assemblies depend on pH of the solvent. One of the shapes of assemblies is helical tube those length is around 100 μm . In the presence of small amount of fatty acid, the length of helical tube changed drastically. For instance, several millimeter length helical tubes appeared by mixing of 1 wt% of sodium nonanoate. By the microscopic observation, it was revealed that long helical tubes grow from scaffold aggregates. By means of pH titration, it was revealed that nonanoate is able to exist in both of oleate aggregate and bulk solution. These facts suggest that nonanoate acts as a mediator that transports monodispersed oleic acids to scaffold aggregates to continue the growth dynamics to form long helical tubes.