

DPPC 水面上単分子膜中の炭化水素鎖の配向 - 赤外外部反射法による測定 -

(昭和大・教養¹、名工大・物質工学²) ○山本雅人¹、稲垣昌博¹、吉田大輔²、横山高視²、山本靖²

【緒言】 生体膜構成分子である Dipalmitoyl phosphatidyl choline (DPPC) 分子の水面上単分子 (Langmuir) 膜中における凝集状態や分子構造については、これまで多くの分光学的研究がなされてきた^[1]。最近、DPPC からなる Langmuir 膜の凝集過程について、蛍光顕微鏡とブルースター角顕微鏡を用いた形態観察から、膜作成法 (滴下法と圧縮法) による違いが見出されている^[2]。本研究では、圧縮法と比較して極限分子占有面積が大きくなる滴下法で得られる DPPC Langmuir 膜の凝集状態について、DPPC 分子内で炭化水素鎖を主に構成するメチレン基 ($-\text{CH}_2-$) の平均配向に着目して、赤外外部反射 (IER) 法で調べたので報告する。

IER 法は試料の前処理が不要で、表面付近の情報が非接触で得られる。試料表面がフレネル反射を与える場合、その反射スペクトルの偏光・入射角依存性を解析することで、反射率を複素屈折率 ($n + ik$) に変換でき、縦軸が k の吸収スペクトル (k スペクトル) が得られる^[3-6]。今回のような大気- Langmuir 膜-水の 3 層モデルを仮定する場合、パラメーター数に応じて計算量が多くなるため、いくつかの変数を固定して計算し、その結果については定性的な議論にとどめることとした。

これまで、筆者らは IER スペクトルから k スペクトルへの変換を行い、 n -ヘプタデカン ($n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$) 純液体の自由表面付近の分子構造を議論した^[5-8]。また、室温の水についても、その OH 伸縮振動領域の大まかな複素屈折率を検討した^[9]。さらに、室温のメタノール、エタノール、ベンゼンについても、CH 伸縮振動領域の k スペクトルについて議論してきた^[10]。昨年の発表では、ステアリン酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) Langmuir 膜の炭化水素鎖の炭素骨格平面の配向について検討しており^[11]、今回の DPPC Langmuir 膜との比較も試みた。

【実験・計算】 測定、機器、解析に関しては前回まで^[5-11]と同様である。測定は室温で行われた。超純水を深さ 7 mm のトラフに入れ、その水面上に DPPC/ CHCl_3 溶液を滴下して DPPC Langmuir 膜を作成した。見かけの分子占有面積が 0.48、0.60、0.76 $\text{nm}^2/\text{molecule}$ の 3 種類について IER スペクトルの入射角依存性を調べた。今回は p 偏光を用い、入射角 (法線からの角度、 θ) が $10\sim 75^\circ$ の条件で測定し、その後データ補正・シミュレーション計算を行い、 k スペクトルに変換した^[5]。CH 伸縮振動領域でのカーブフィッティング処理において、DPPC の場合は強い二種類のバンド、メチレン基の CH_2 対称伸縮振動 ($\nu_s(\text{CH}_2)$) と CH_2 逆対称伸縮振動 ($\nu_{as}(\text{CH}_2)$) のみを仮定して行った。昨年^[11]報告したステアリン酸 Langmuir 膜の 0.25、1.0 $\text{nm}^2/\text{molecule}$ の結果と比較した。

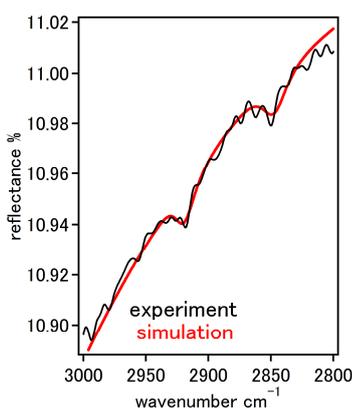


図1 IER スペクトル

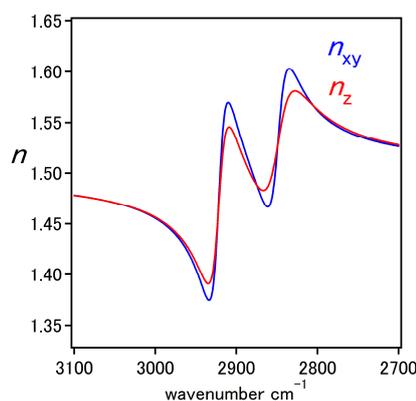


図2 CH 伸縮振動領域の n

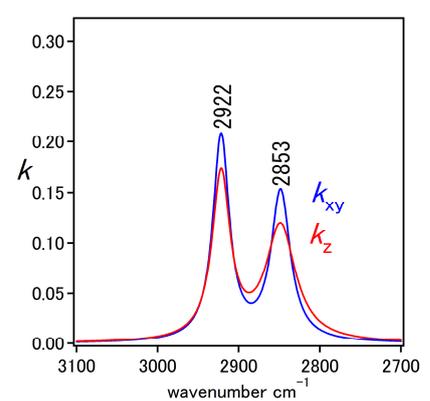


図3 CH 伸縮振動領域の k

【結果・考察】 図1は、占有面積が $0.76 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ の DPPC Langmuir 膜の p 偏光 75° 入射 (p75) の IER スペクトルを示している。黒線は実験結果 (補正後)、赤線はシミュレーション結果である。同一試料の他の入射角の IER スペクトルとあわせて、それらの入射角依存性から得られた複素屈折率 (n および k スペクトル) を図2・3に示している。青線は表面内の方向 (xy)、赤線は法線方向 (z) のスペクトルを示している。図2の n の左端の漸近値 (n_∞) は、面内 (xy) 方向 ($n_{xy\infty}$) = 面外 (z) 方向 ($n_{z\infty}$) = 1.5 と仮定した。また、図3の k の値も $n_{xy\infty} = n_{z\infty} = 1.5$ を仮定した結果である。DPPC Langmuir 膜の厚さは 2 nm とし、下層の水については以前に報告した値^[9]を主に用いた。

CH 伸縮振動領域の吸収ピークは、主に DPPC 分子内の疎水基、長鎖アルキル基による。図1より、 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ が 2922 cm^{-1} に、 $\nu_s(\text{CH}_2)$ が 2853 cm^{-1} に見出された。これらのピーク位置から、長鎖アルキル基は gauche 形を含むことがわかる。同一の k スペクトル内での相対強度 $\nu_s(\text{CH}_2)/\nu_{as}(\text{CH}_2)$ を求めたところ、面内 (xy) 方向の場合と面外 (z) 方向の場合ともに $0.7\text{--}0.8$ 程度で大きな差はなく、メチレン基に異方性は見出されなかった。この値は、バルク DPPC 試料の値とほぼ同じであった。

分子占有面積の減少に伴い、 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ と $\nu_s(\text{CH}_2)$ のピーク位置が低波数側にシフトした。 $0.60 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ ではそれぞれ 2920 cm^{-1} と 2852 cm^{-1} に、また $0.48 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ ではそれぞれ 2919 cm^{-1} と 2851 cm^{-1} となった。凝集密度が高まるほど gauche 形が減少し、all trans zigzag 構造に近づくことがわかる。 $0.48 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ では、面外 (z) 方向の k スペクトルにおける相対強度 $\nu_s(\text{CH}_2)/\nu_{as}(\text{CH}_2)$ の値が 1.1 となった。この値は、分子占有面積の減少に伴い、増加する傾向が見出された。DPPC 分子内の長鎖アルキル基の配向に異方性が生じたためと考えている。炭化水素鎖の長軸が法線 (z) から傾いており、その炭素骨格平面が (気-液界面の) 面内 (xy) からやや立っている (edge-on) 配向をとることがわかった。

ステアリン酸 Langmuir 膜では、分子密度が低い場合 (分子占有面積: $1.0 \text{ nm}^2/\text{molecule}$)、面外 (z) 方向の k スペクトルにおける相対強度 $\nu_s(\text{CH}_2)/\nu_{as}(\text{CH}_2)$ の値は、等方的な場合の値 (約 0.6) よりも小さい値 (約 0.3) であった。ピーク位置 ($\nu_{as}(\text{CH}_2)$: 2918 cm^{-1}) の情報と合わせ、長鎖アルキル基は all trans zigzag 構造に近いと考えられ、その炭素骨格平面は (気-液界面の) 面内 (xy) に平行に近い形でやや寝ている (flat-on) 配向であるとわかった^[11]。また分子密度が高くなると、炭化水素鎖軸が立ち上がり、この異方性は解消された^[11]。

DPPC Langmuir 膜の π -A 曲線との対応も検討し、DPPC 分子内疎水基の長鎖アルキル基の配向と Langmuir 膜の凝集状態との関連を検討する予定である。ステアリン酸 Langmuir 膜と比較して、生体膜構成分子の DPPC がつくる Langmuir 膜はより柔軟であると思われる。その考察を分子構造に基づいてより深めていきたい。

【文献】

- [1] Ma, Gang; Allen, C. Heather *Langmuir* **2006**, *22*, 5341.
- [2] Yoshida, D.; Yokoyama, T.; Shimoaki, T.; Tomita, T.; Yoshida, T.; Yamamoto, Y.; Taga, K.; Sumino, A.; Dewa, T.; Nango, M.; Yamamoto, M.; Sheravani, Z. *in preparation*.
- [3] Yamamoto, K.; Ishida, H. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 775.
- [4] Hasegawa, T.; Takeda, S.; Kawaguchi, A.; Umemura, J. *Langmuir* **1995**, *11*, 1236.
- [5] Yamamoto, M.; Suzuki, M.; Kimura, T.; Itoh, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112(34)*, 13232.
- [6] 山本雅人、鈴木正子、木村哲宏、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2004 広島, 3B16.
- [7] 山本雅人、鈴木正子、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2005 東京, 3P132.
- [8] 山本雅人 分子構造総合討論会予稿集 2006 静岡, 1P130.
- [9] 山本雅人、流石恵子、畑川香江、稲垣昌博 分子科学討論会予稿集 2007 仙台, 4P116.
- [10] 山本雅人、流石恵子、畑川香江、稲垣昌博 分子科学討論会予稿集 2008 福岡, 3P076.
- [11] 山本雅人、畑川香江、稲垣昌博 分子科学討論会予稿集 2009 名古屋, 2P066.