

オレイン酸の自己集積体の多様性とその動的挙動に対する 構造解析からの検討

(北大院理*・東大院総合**) ○景山 義之*・岩城 紗智子*・鈴木 健太郎**・菅原 正**・武田 定*

【序】 水中において、脂質二分子膜が同心円状に積層した管状の自己集合体は、ミエリン形と呼ばれる。例えば、リン脂質を水に浸すと、その界面からミエリン形が直線的に成長する。これが屈曲することで、らせん状のミエリン形が形成されることが知られており、¹ その形成挙動に興味を持たれている。² オレイン酸ナトリウム(**1**)は、水中において、Fig.1 のように、pH に依存した自己集積挙動を示す。すなわち、pH 9 ではユニラメラベシクルを、pH 7 では油滴を形成する。我々は、先に、pH 8 付近において、らせん状ミエリン形と類似した百 μm 以上の大きさの集合体が形成することを見だし、その運動について報告した。³ また、同じ pH 領域では、数十 μm の大きさの渦巻き型や釣鐘型など、特徴的な形状の集合体も観測される(Fig.2)。このような巨大で柔らかい分子集合体に対して、構成分子の性質や、分子間に働く相互作用を解析することにより、集合体形成の仕組みを理解し、構造変化の誘起や構造制御することは興味深い。

その一環として、今回、**1** の自己集積挙動の添加物による効果と、マイクロビーム X 線小角散乱実験による構造解析を行ったので報告する。

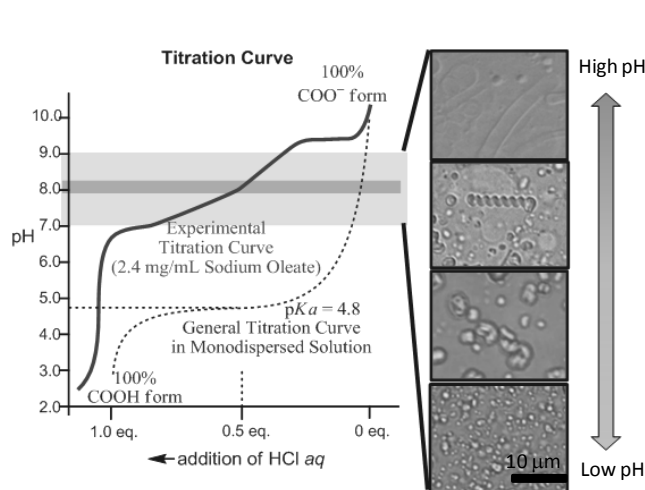


Fig.1 (left) pH titration curve of **1**;
(right) pH-dependent self-assembling of **1**.

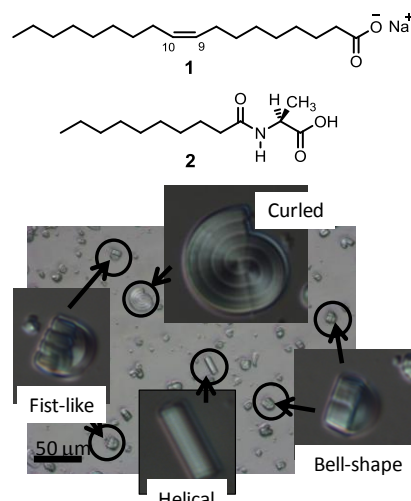


Fig.2 Several self-assemblies of **1** formed in pH 7.8 bicine buffered solution.

【結果と考察】 滴定曲線より、pH 8 の水中では、オレイン酸はオレートアニオンと混在した状態で自己集合体を形成していると考えられる(Fig.1)。

オレイン酸ナトリウム(**1**)に対し、0.1–1.0 wt%の *N*-デカノイル-L-アラニン(**2**)を加え、pH~8 のピシン緩衝液に分散させたところ、末端に塊を有するらせん状集合体が形成される

ことを見出した。また、らせんは、塊を足場とし、巻き運動をしながら伸張し、数日後にはセンチメートルスケールの長さになった(Fig.3)。このことは、水中に分散している **1** や **2** が、塊に取り込まれた後に、ラメラ状に配列し、らせん状集合体となって塊から出ていることを示唆している。

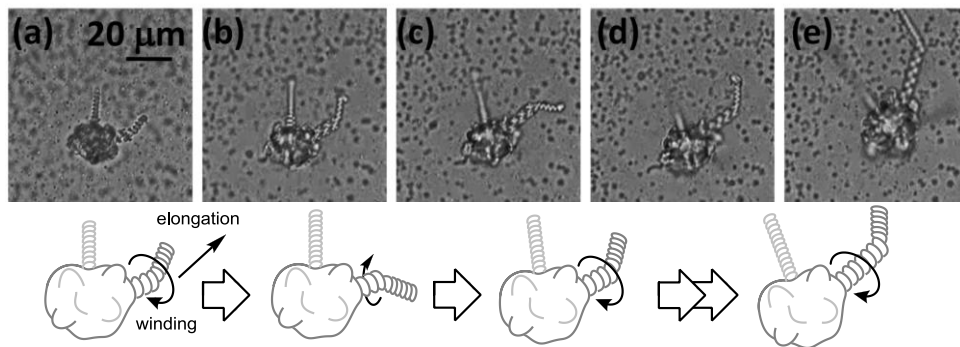


Fig.3 Elongation of helical structure observed by optical microscopy.

高エネルギー加速器研究機構 PF-BL4A のシンクロトロン X 線によるマイクロビーム X 線小角散乱実験(Fig. 3)の結果、散乱パターンは、集合体によって異なることが分かった(Fig. 4)。つまり、集合体内部での分子の配列の違い(推定構造を Fig.4 に示す)が、観察される構造の違いにつながっている。また、pH 7.7~8 の溶液中で、同様の形状を持つ集合体の層間距離 d を比較したとき、pH が高いほど大きい値($\Delta d = 3.3$ nm)を示した(Table 1)。これは、オレイン酸の酸解離による、自己集積膜の間に働く静電相互作用の増大によるものと考えられる。さらに、**2** を添加することにより、 d の値は小さくなった(Table 2)。これは、添加分子によって、集合体内部での分子の配向が変化したことによると推定している。

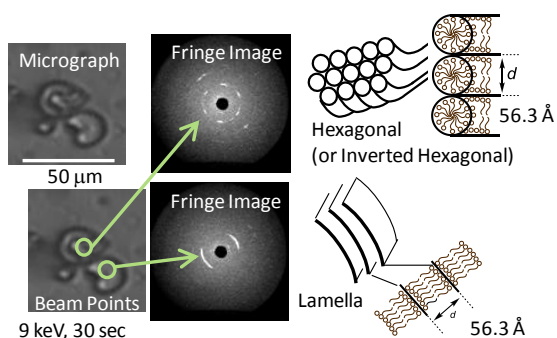


Fig.4 Individual SAXS measurement (right illustrations are possible structures).

Table 1. Thickness of amellar consisted of **1** measured by SAXS.

pH	d / nm
7.77	53.5
7.86	56.8
7.96	58.5

in phosphate buffer

Table 2. Thickness of lamellar consisted of **1** and **2** measured by SAXS.

ratio of 2	d / nm
0 wt%	55
0.2 wt%	52
1.0 wt%	49

in bicine buffer

【謝辞】本研究は、平成 22 年度笹川科学研究助成・平成 21・22 年度 北海道大学グローバル COE「触媒が先導する物質科学イノベーション」・平成 23 年度 科学研究費補助金 若手研究(B)の助成を受けて行った。

¹ 三島清, *生物物理* **33**, 37-40 (1993) と その参考文献.

² 例えば, L.-N. Zou, S. R. Bagel, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 138301 (2006); J.-R. Huang, *Eur. Phys. J. E* **19**, 399-412 (2006).

³ M. Ishimaru, T. Toyota, K. Takakura, T. Sugawara, Y. Sugawara, *Chem. Lett.* **34**, 46-47 (2005).