

## 2D10

リポソーム脂質二重膜中のエネルギー移動特性のゲル相と液晶相による違い：六種類のリン脂質についてのピコ秒時間分解ラマン分光法による評価

(学習院大・理) ○野嶋優妃, 高屋智久, 岩田耕一

### Difference of energy transfer characteristics between gel phase and liquid crystal phase of lipid bilayers formed by six phosphatidylcholines: picosecond time-resolved Raman study

(Gakushuin University) ○Yuki Nojima, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】生体膜は細胞の内外の境界であるだけでなく、数多くの生化学反応が進行する場でもある。化学反応の速度は、反応場の粘度や極性などの化学的性質の影響を受ける。そのため膜中で進行する生化学反応をより深く理解するためには、生体膜を構成する脂質二重膜内部の粘度やなどの性質を調べる必要がある。化学反応が進行するためには、反応物は周囲の溶媒分子からエネルギーを受け取り、エネルギー障壁を乗り越えなければならない。その後に余剰エネルギーを周囲に放出することで安定な生成物へと変化する。したがって脂質二重膜中のエネルギー移動特性は生化学反応の理解において重要である。本研究ではピコ秒時間分解ラマン分光法を用いて、六種類のリポソーム脂質二重膜中のエネルギー移動特性を評価した。

【実験】炭化水素鎖の長さや二重結合の数が異なる六種類のリン脂質 (Egg-PC, DOPC, DLPC, DMPC, DPPC, DSPC) から、薄膜法を用いて直径 100 nm の *trans*-スチルベン内封リポソーム水溶液を作成した (図 1)。リポソーム脂質二重膜中の最低励起一重項 ( $S_1$ ) 状態の *trans*-スチルベン ( $S_1$ -tSB) のラマンスペクトルの時間変化を、ピコ秒時間分解ラマン分光計<sup>2)</sup>を用いて測定した。試料をギアポンプにより循環させて光励起による劣化を防いだ。膜中のエネルギー移動速度の温度依存性を調べるための実験では、リポソーム水溶液が入った容器を恒温水槽に入れて試料の温度を変化させた。

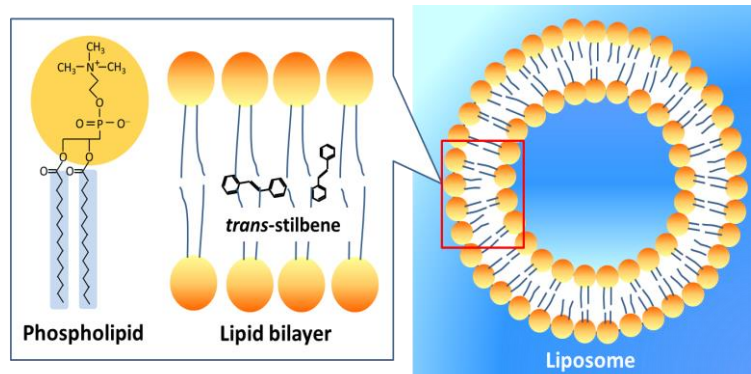


図 1: *trans*-スチルベン内封リポソーム

【結果と考察】*Trans*-スチルベンを振動余剰エネルギーとともに光励起すると、 $S_1$ -tSB がもつ  $1570\text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドの位置は時間とともに高波数側にシフトする。<sup>3)</sup> このシフトは  $S_1$ -tSB の温度

変化に対応するため、ピーク位置の時間変化から膜中での  $S_1$ -tSB の冷却過程を観測できる。図 2 に DPPC 脂質二重膜中における  $1570\text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドの位置の時間変化を示す。バンド位置の時間変化に単一指数関数を当てはめた結果、DPPC 脂質二重膜中の  $S_1$ -tSB の冷却速度定数は  $0.086\text{ ps}^{-1}$  であった。

通常の溶液中では、 $S_1$ -tSB の冷却速度定数と溶媒の熱拡散定数の間に相関がある。<sup>3)</sup> 熱拡散定数  $\kappa$  は  $\kappa = \lambda / c\rho$  ( $\lambda$ : 熱伝導率,  $c$ : 比熱,  $\rho$ : 密度) で表される量である。図 3 に  $S_1$ -tSB の冷却速度定数と熱拡散定数の関係を示す。脂質二重膜中でも通常の溶液中と同様の相関が成り立つと仮定すると、得られた冷却速度定数から脂質二重膜中の熱拡散定数を見積もることができる。見積もられた DPPC 脂質二重膜中の熱拡散定数は  $8.4 \times 10^{-8}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  であった。

六種類の膜中の熱拡散定数を図 3 に示す。Egg-PC, DOPC, DLPC, DMPC の熱拡散定数の値は DPPC, DSPC よりも大きい。ここで、脂質二重膜は温度によって、ゲル相と液晶相の二つの相を示す。この二つの相では脂質の炭化水素鎖の立体配座が異なっている。今回用いたリン脂質のうち、室温において Egg-PC, DOPC, DLPC, DMPC は液晶相、DPPC と DSPC はゲル相を示す。したがって、液晶相の膜の熱拡散定数はゲル相の膜よりも大きくなった。

相による膜中のエネルギー移動特性の違いを確認するために、相転移温度が  $23.9\text{ }^\circ\text{C}$  である DMPC 脂質二重膜の温度を  $25\text{ }^\circ\text{C}$  から  $16\text{ }^\circ\text{C}$  ~  $18\text{ }^\circ\text{C}$  に下げて膜中での冷却過程を観測した。 $S_1$ -tSB の冷却速度定数は  $25\text{ }^\circ\text{C}$  において  $0.12\text{ ps}^{-1}$  であったが、膜の温度を下げたことで  $0.10\text{ ps}^{-1}$  に減少した。つまりゲル相の膜中で熱拡散定数が小さくなった。この結論は、六種類の脂質二重膜の測定結果から得られた結論と一致している。

【参考文献】 1. Y. Nojima and K. Iwata, *Chem. Asian J.*, **2011**, *6*, 1817.

2. K. Yoshida, K. Iwata, Y. Nishiyama, Y. Kimura, and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 104504.

3. K. Iwata and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 632.

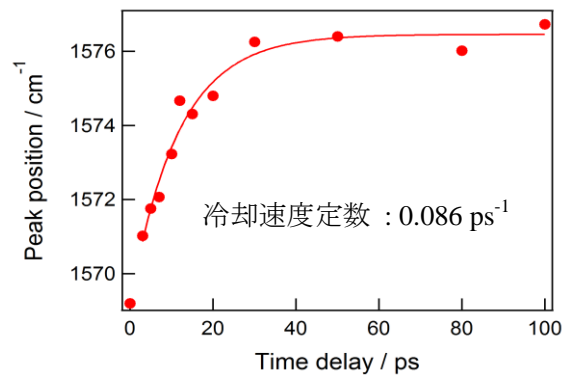


図 2: DPPC 脂質二重膜中における  $S_1$ -tSB の  $1570\text{ cm}^{-1}$  のバンド位置の時間変化。

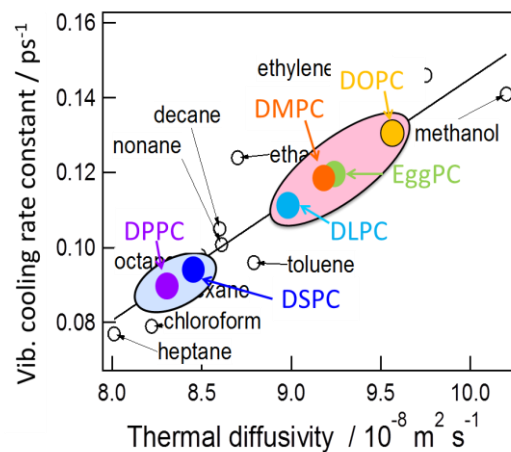


図 3:  $S_1$ -tSB の冷却速度定数と溶媒の熱拡散定数の相関。見積もられた熱拡散定数の値を図中に丸で示した。