

# 構造発色性を有する巨大リン脂質分子集合体の微細構造解析

## Structural analysis of large phospholipid-aggregates representing variable structural color

黒岩 崇<sup>1,\*</sup>, 端山 琢人<sup>1</sup>, 勝又 ひかり<sup>1</sup>, 金澤 昭彦<sup>1</sup>, 市川 創作<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup> 東京都市大学工学部エネルギー化学科, 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1

<sup>2</sup> 筑波大学生命環境系, 〒305-8572 つくば市天王台 1-1-1

Takashi Kuroiwa<sup>1</sup>, Takuto Hayama<sup>1</sup>, Hikari Katsumata<sup>1</sup>, Akihiko Kanazawa<sup>1</sup>, Sosaku Ichikawa<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Energy Engineering, Tokyo City University, 1-28-1 Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan

### 1 はじめに

昆虫の翅・表皮や鳥の羽に見られる鮮やかな色彩は「構造色」と呼ばれる。構造色は、これらの素材がもつナノレベルの微細構造に照射された光が回折、散乱、干渉などを起こし、特定の波長の光が強められた結果として観察されることが知られている[1-3]。構造色は一般に美しい光沢を持ち、退色しにくい性質のため、構造発色性を示す微細構造を人工的に作り上げることで新しい表示材料や色彩材料として利用する試みが展開されている[4]。

構造発色材料としてゲルや分子集合体のようなソフトマテリアルを利用すれば、環境条件に応答して色調を変化させるスマート発色材料の開発が期待でき、さらに、生体適合性に優れた素材により構造発色性を発現できれば、生体分子の相互作用に起因する様々な現象を色で可視化するバイオセンサーのほか、色素の添加を必要としない化粧品、食品素材としての利用が期待できる。

当研究グループは、これまでに、リン脂質（ホスファチジルコリン；図 1a）とコレステロール（図 1b）を主成分とする生体関連脂質が、これまでに例のないミリメートル以上の直径を持つ巨大な分子集合体を形成することを明らかにし、さらにこの巨大分子集合体が水相の成分組成や温度の変化により特徴的な色彩を示す新しい構造発色性材料であることを明らかにしてきた（図 2）[5]。しかし、本集合体

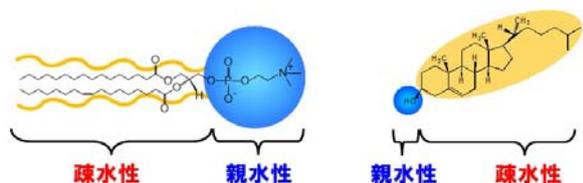


図 1：巨大分子集合体の主成分であるリン脂質（ホスファチジルコリン）とコレステロールの化学構造

の構成分子の集合構造に関しては不明な点が多く、発色性の発現機構についても十分な知見が得られていない。

構造発色性を有するリン脂質巨大分子集合体は、リン脂質分子がナノメートル・オーダーの一次集合体を形成し、この一次集合体が規則的に配向することで、可視光領域の構造発色性が発現されていると考えている。本研究では、このリン脂質巨大分子集合体を X 線回折により分析することで、この一次集合体の微細構造を明らかにすることを目的とした。

### 2 実験

卵黄由来のホスファチジルコリン(EPC)、コレステロール(Chol)およびステアリルアミン(SAm)を用い、EPC:Chol:SAm=5:5:1 のモル比でヘキサンに溶解して脂質溶液とした。この脂質溶液を水相(NaCl、KClまたはCaCl<sub>2</sub>水溶液、濃度 50 mM)上に静かに積層し、室温下で 24 時間静置してヘキサンを蒸発除去することで水相中に巨大分子集合体を得た。

巨大分子集合体の相構造は、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設(PF)BL-6A における小角および広角 X 線散乱測定と偏光顕微鏡観察により評価した。

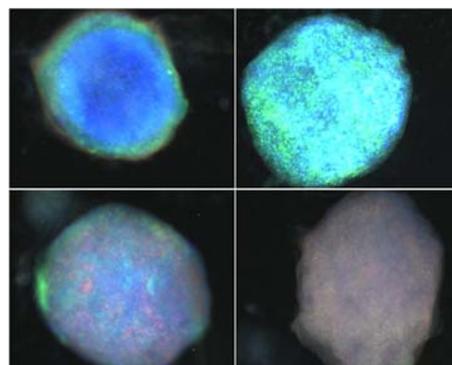


図 2：塩濃度の違いにより異なる発色性を示す巨大分子集合体の実体顕微鏡写真（観察倍率 20 倍）

### 3 結果および考察

水相として NaCl、KCl および CaCl<sub>2</sub> 水溶液のいずれを使用した場合にも直径 1~3 mm 程度の透明・球状の分子集合体粒子が得られた。

NaCl を含む水相中で得られた巨大分子集合体を 40°C から 15°C に冷却しながら X 線散乱測定を行ったところ、40°C では  $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{3}:\sqrt{5}\dots$  の間隔でピークが検出された (図 3a) のに対し、15°C では 1:2:3 の間隔でピークが検出された (図 3b)。これらの結果から、本巨大分子集合体は、冷却過程において Cubic 相から Lamellar 相への相転移が起きていることが示唆された。

巨大分子集合体を偏光顕微鏡で観察した結果 (図 3 挿入写真)、この巨大分子集合体は 40°C では光学的等方相、15°C では光学的異方相を発現しており、前述の小角 X 線散乱の結果とも対応していた。また、30°C 付近では、40°C と 15°C で検出されたいずれのピークも同時に検出されており、この温度域で相転移が起きている可能性が示唆された。水相として KCl および CaCl<sub>2</sub> 水溶液を用いた場合にもほぼ同様の相挙動が認められた。

さらに、広角 X 線散乱測定を行ったところ、いずれの水相中で得られた分子集合体においても温度によらず 0.46~0.48 nm 程度の周期構造を示唆するブロードなピークが検出された。この周期長はアルキル鎖のパッキングに相当する値であり、ブロードなピークであったことから、分子集合体を構成する脂質分子は秩序性の低い液晶状態であることが示唆された。

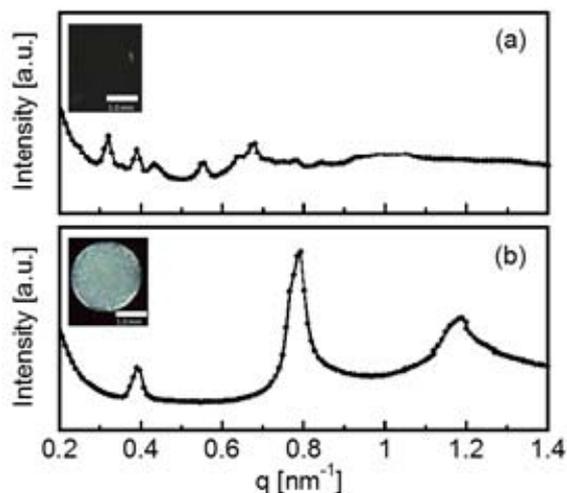


図 3 : リン脂質巨大分子集合体の X 線回折パターン (a) 40°C および (b) 15°C 図中の写真は巨大分子集合体を偏光顕微鏡写真

### 4 まとめ

リン脂質 (ホスファチジルコリン) とコレステロールを主成分として水溶液中で大きさが数ミリメートルに達する巨大な分子集合体が見出

し、その一次集合体の微細構造を評価した。その結果、巨大分子集合体を構成する脂質分子は秩序性の低い液晶状態であり、温度条件により Cubic 相から Lamellar 相への相転移が起きていることが示唆された。

### 謝辞

広島大学大学院 上野聡教授には、実験ならびに解析についてご教示賜りました。記して謝意を表します。本研究は JSPS 科研費 25420840、および日揮・実吉奨学会研究助成の支援を受けて行われたものです。

### 参考文献

- [1] V. Sharma *et al.*, *Science*, **325**, 449 (2009).
- [2] S. Kinoshita *et al.*, *Forma*, **17**, 103 (2002).
- [3] E. R. Dufresne *et al.*, *Soft Matter*, **5**, 1792 (2009).
- [4] A. Saito *et al.*, *Proc. SPIE*, **5526**, 188 (2004).
- [5] T. Kuroiwa *et al.*, *Abstract Asia International Symposium-Material Division-, Ann. Meeting Chem Soc. Jpn.*, No. 2F4-36 (2012).

### 成果

- 1 黒岩崇, 勝又ひかり, 市川創作, 金澤昭彦: 「外部刺激によるリン脂質巨大分子集合体の微細構造および光学特性の変化」, 日本膜学会第 35 年会, 講演要旨集 p. 117, 2013 年 5 月.
- 2 Takashi Kuroiwa, Hikari Katsumata, Takuto Hayama, Sosaku Ichikawa, Akihiko Kanazawa: Preparation of phospholipid-based giant liquid crystalline aggregates and their optical properties. NEXT Symposium: "Membranome" for "Bio-Inspired Chemical Engineering", p.21, 2013 年 9 月.
- 3 黒岩崇, 端山琢人, 金澤昭彦, 市川創作: 「リン脂質とコレステロールを主成分とする巨大分子集合体の小角・広角 X 線散乱による構造解析」, 物構研サイエンスフェスタ 2013, 要旨集 p. 57, 2014 年 3 月.
- 4 端山琢人, 黒岩崇, 市川創作, 金澤昭彦: 「リン脂質とコレステロールを主成分とする巨大分子集合体の作製と相構造解析」, 日本膜学会第 36 年会, 講演要旨集 p. 112, 2014 年 5 月.

\* tkuroiwa@tcu.ac.jp

† ichikawa.sosaku.fn@u.tsukuba.ac.jp