

## 分子集合体の巨視的運動の仕組み解明を目指して(2) To Reveal the Mechanism on Macroscopic Motion of Molecular Assembly (2)

景山 義之<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院理学研究院, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8

<sup>2</sup>JST さきがけ, 〒332-0012 川口市本町 4-1-8

Yoshiyuki Kageyama<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Hokkaido Univ., N10W8 Kita-ku, Sapporo, 060-0810, Japan

<sup>2</sup>JST PRESTO, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, 332-0012, Japan

### 1 はじめに

生体の動きのようなしなやかな運動を、人工的な分子集合体によって構築することは、超分子科学の一大テーマです。

私たちのグループでは、オレイン酸を主構成分子とした長さ数百 $\mu\text{m}$ の螺旋状分子集合体を対象に、(1)自発的集合挙動の仕組みの探索、(2)受動的(光刺激応答的)な運動発現に伴う構造変化の解析、を目指し、マイクロビーム X 線小角散乱(BL-4A)による集合体の構造評価を行わせて頂きました。

### 2 実験

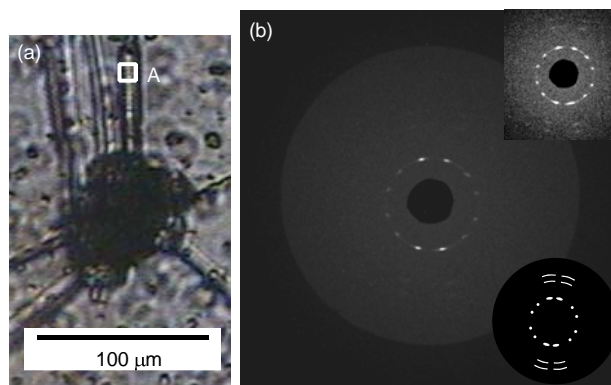
オレイン酸と脂肪酸またはアゾベンゼン誘導体を水中で混合すると、太さ数 $\mu\text{m}$ 、長さ数百 $\mu\text{m}$ の螺旋型など多様な形の集合体を形成します。それぞれの集合体からの小角 X 線散乱像を得ることが、本研究の要であり、マイクロ径に絞った高輝度 X 線を光源とする BL-4A を使用させて頂きました。装置のセットアップは、雨宮先生らの文献<sup>[1]</sup>に準じ、多層膜分光器を用いてモノクロ化し計測しました。分散液の試料を、松浪 No.00 のカバーガラスに挟んで計測しました。照射には、オプトコード社製懐中電灯型 LED ランプ(LED-UV365P および LED455P)を用いました。

### 3 結果および考察

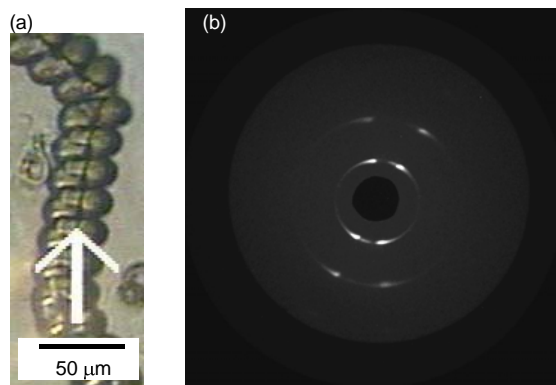
散乱像の取得は、ガラスによる X 線の吸収や、集合体の柔軟な構造特性などにより苦労しました。大きな塊型の集合体については、長時間の露光(30 秒)で明瞭な像が得られました。一方、細い螺旋状集合体では、30 秒や 1 分の露光では、集合体に外見的变化がないにもかかわらず、散乱像は得られませんでした。逆に、5 秒程度の短い露光で(散乱光強度は弱いものの)解析可能な像が得られました。

図 1 は、オレイン酸に少量の脂肪酸を加えて形成した螺旋状集合体についての顕微鏡画像と SAXS 画像です。参考として、図 2 にリン脂質(ジオレイルホスファチジルコリン:DOPC)を成分とする螺旋状集合体(螺旋状ミエリン形)の顕微鏡画像と SAXS 画像を示します。螺旋状ミエリン形の集合体は、ラメラ構造のチューブが巻き上がった構造です<sup>[2]</sup>。その

$d$ -spacing は 6.1 nm でした。一方、オレイン酸の集合体は、螺旋状ミエリン形とは異なるパターンの回折像を結びました。図 1 では、1 次の環上に 12 個のスポットが確認され、 $\sqrt{3}$ 、2 次の環上にそれぞれ 4 つの弱いスポットが確認されます。これは、逆相のチューブ状ミセルが、ヘキサゴナルに束を形成し( $d = 5.47$  nm)、螺旋状に巻き上がっている構造と推定されます。なお、6 点ではなく 12 点観測されたのは、らせん構造では、手前側のチューブと奥側のチューブの二つが存在するためです。



**Figure 1.** Site selective SAXS for assembly prepared from sodium oleate and 1wt% of sodium pelargonate: (a) Optical micrograph indicating the position of analysis. (b) Fringe image of the helical assembly at the position of A in the micrograph: Inserts are the same fringe image changed the contrast (upper) and the illustration of the fringe image (lower).



**Figure 2.** Site selective SAXS for DOPC helical myelin figure: (a) Optical micrograph of a helical myelin figure. (b) SAXS fringe image at the site indicated by the arrow in (a).

次に、アゾベンゼン誘導体を少量含むオレイン酸の螺旋状集合体について、紫外光照射・可視光照射による散乱パターンの変化を追跡しました。これは、アゾベンゼンの光異性化によって、螺旋状集合体が巨視的なスクリー運動を起こすことを我々が見いだしており<sup>[1]</sup>、その運動における集合体の集積状態を調べ、運動の発現機構を探ることを目的としています。以下、結果を示しますが、光照射や X 線照射に伴う熱の影響を排除しきれていないこと・再現性が悪いことをご了承ください。アゾベンゼン誘導体を添加したオレイン酸の螺旋状集合体の *d*-spacing の値は、光照射前が 5.6 nm、紫外光 60 秒照射後が 5.5 nm、その後の可視光 60 秒照射後が 5.7 nm でした。一方、同じ分散液中の塊状集合体は、当初 5.5 nm、紫外光照射後 5.6 nm、その後の可視光照射後 5.6 nm でした。なお、熱により *d*-spacing の値は大きくなる傾向があります。このことから、螺旋状集合体において、紫外光照射によりその *d*-spacing が小さくなることは本質的なことなのかなと捉えています。

#### 4 まとめ

これまで、オレイン酸が形成する螺旋状集合体の集積構造は、これまで謎でした<sup>[4]</sup>。今回の実験を通じ、自発的に形成された集合体の内部構造が明確になったことは、大きな進展であり、その成果は主論文として投稿したところです<sup>[5]</sup>。一方、アゾベンゼンの光異性化に伴う、螺旋状集合体のスクリー運動については、あと一息のところまで来ました。しかし、残念ながら、飯田厚夫先生の御退職に伴う BL-4A の運用体制変更に伴い本計測は継続できなくなり、定量的な議論を行うところまでは達成できませんでした。我々のグループでは、分子集合体の中でのナノスケールの分子の構造変化で、数百マイクロメートルの巨視的なスクリー運動<sup>[1]</sup>や振動・リズム運動<sup>[6]</sup>などが発現する分子システムを創出しています。このような研究を展開するためには、一分子レベルでの構造変化、協同性の働く分子集積ユニットとしての構造変化、そして巨視的なレベルでの構造変化を、各々定量的に計測し、それを結び付けていく必要があります。そのうえで、分子集積ユニットとしての構造変化を定量的に解析できる、マイクロメートルサイズまで絞った高輝度 X 線が果たす役割は大きく、今後の放射光施設の機能拡充などに大きな期待を寄せるところです。

#### 謝辞

結論にも記述させて頂いた通り、本測定は、ビームラインを管理して下さっていた飯田厚夫先生 (KEK) に支えられ実施することができました。心より感謝申し上げます。また、共同実験者の北畑裕之 (千葉大)、菱田真史 (筑波大)、武仲能子 (産総研)、住野豊 (東京理科大) の各先生には、計測

の支援を頂き、また、豊田太郎先生 (東大) にはサンプルを提供して頂きました。お礼申し上げます。

#### 参考文献

- [1] Y. Nozue, A. Iida, Y. Amemiya, *et al.*, *Polymer*, **44**, 6397–6405 (2003).
- [2] I. Sakurai, T. Suzuki, S. Sakurai, *Biochim. Biophys. Acta*, **985**, 101–105 (1989).
- [3] Y. Kageyama, N. Tanigake, Y. Kurokome, S. Iwaki, S. Takeda, K. Suzuki, T. Sugawara, *Chem. Commun.*, **49**, 9386–9388 (2013).
- [4] M. Ishimaru, T. Sugawara, *et al.*, *Chem. Lett.*, **34**, 46–47 (2005).
- [5] Y. Kageyama, T. Ikegami, S. Takeda, T. Sugawara, *submitted*.
- [6] 池上智則, 景山義之, 武田定, 日本化学会北海道支部 2014 年夏季研究発表会講演要旨集, D15 (2014).

#### 成果

- 1 掲載済み報文 1 報<sup>[3]</sup>、投稿済み報文 1 報<sup>[5]</sup>
- 2 依頼講演 1 件：第 36 回溶液化学シンポジウムプレシンポジウム PS01 「オレイン酸・アゾベンゼン誘導体混合自己集合体の酸解離挙動が協同した巨視的な光誘起ダイナミクス」(2013 年 10 月)

\* y.kageyama@ mail.sci.hokudai.ac.jp