

DNA イオンコンプレックスフィルムの一軸延伸にともなう構造変化の 小角 X 線散乱によるオンライン解析 On-line Structural Analysis of DNA-Ion Complex Films during Uniaxial Stretching

櫻井伸一¹, Diaa Hamed Abdelshafy ABDELSALAM¹, 青木隆史¹,

¹ 京都工芸繊維大学, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町 1

Shinichi SAKURAI¹, Diaa Hamed Abdelshafy ABDELSALAM¹, Takashi AOKI¹

¹ Graduate School of Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo, Kyoto 606-8585, Japan

1 はじめに

DNA を天然バイオマス素材と見做して活用するために、そのフィルムの構造と物性を明らかにすることは、DNA を一成分とするフィルムの特性を理解するために重要な研究課題である。DNA フィルムの力学的物性が、相対湿度や温度などの外部環境に大きく影響を受けることはすでに指摘されており、セルロースやフィブリンなどの天然素材と同様、もしくはそれ以上にフィルムの外部環境に注視しながらその構造や物性を調べる必要がある。また、DNA が通常 Na 塩であり水に溶解することから、DNA 単独でのフィルムの活用は、そのフィルムの安定性から現実的ではない。そこで、われわれは、DNA とカチオン性アルキル化合物（カチオン性界面活性剤）とのイオンコンプレックスを調製し、そのフィルムの物性を検討してきた。具体的には、炭素数 16 のアルキル鎖を有し、カチオン性基の構造の異なる 2 種類のカチオン性アルキル化合物である hexadecylpyridinium chloride (HDPyCl) と hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMABr) を使い、2 種類の DNA イオンコンプレックス(それぞれの名称を D-HPy と D-HTm とする)を調製している(スキーム 2)。これらのイオンコンプレックスフィルムもまた、温度と相対湿度を一定に保持した試料室内で引張試験や 2 次元広角/小角 X 線散乱(WAXD/SAXS) 解析を行う必要がある。そこで、これまでに開発し保有している X 線散乱測定用の 2 軸延伸装置(室温から 100°C まで温度可変)の試料室を、調湿もできるように改良を加えて、温湿度一定下で、一軸延伸もしながら、応力ひずみ曲線と SAXS の同時測定を行うことによって、DNA イオンコンプレックスの構造変化の詳細を精密に観測し、その構造を検討した。

2 実験

2 種類の DNA イオンコンプレックスのフィルム(厚さ 100 μm) を溶媒キャスト法により調製した。それぞれのフィルムを幅 5 mm、長さ 20 mm にカットし、高エネ研 PF の BL-15A2 内に設置した 2 軸延伸装置(試料室内を 37°C, 50% 相対湿度(RH) の条件に調節) にセット(ギャップ間距離 10 mm) した。この状態で試料を 30 分間静置したのちに、2 mm/sec の

速度で一軸延伸した。初期長 10 mm の試料を所定倍率まで一軸伸長しながら SAXS の時分割測定を行った。波長は 10 nm、カメラ長は 1 m であった。

3 結果と考察

一軸延伸実験の最大延伸倍率はフィルムによって異なり、D-HPy フィルムと D-HTm フィルムは、それぞれ 7 倍と 3.5 倍まで延伸し、2d-SAXS パターンのデータを取得した。これは、DNA と同じ炭素数のアルキル化合物から成る DNA イオンコンプレックスでありながら、破断するまでの延伸可能な倍率が試料によって大きく異なり、D-HPy フィルムのほうがよく伸びるからである。D-HPy フィルムと D-HTm フィルムの 2d-SAXS パターンに $1 : 3^{1/2} : 2$ の相対的な位置にピークが観察された。このことから、両者とも hexagonal 様構造を有していると考えられた。この結果に基づき DNA-DNA 間の距離を計算すると、D-HPy フィルムと D-HTm フィルムにおいて、それぞれ 35.3 と 37.1 Å となった。この後、D-HPy フィルムと D-HTm フィルムを、それぞれ 7 倍と 3.5 倍まで延伸した時、DNA-DNA 間の距離はともに 30.0 Å となり、延伸前より距離が短くなった。一方、フィルムをそれぞれの延伸倍率で止めた状態で 5 分間静置した場合、D-HPy フィルムは Stress が 1 MPa から徐々に下がり、0 MPa となった。また、2d-SAXS 測定結果からは、DNA-DNA 間距離が延伸する前の 35 Å に戻っていたことがわかった。これに対して、D-HTm フィルムの方は Stress が 3.3 から 1.8 MPa まで下がったものの、0 MPa にはならなかった。また、DNA-DNA 間距離は 31.7 Å で止まり、延伸前の 37 Å にまで戻ることはなかった。

D-HPy フィルムと D-HTm フィルムは、カチオン性基の構造だけが異なり、それぞれ pyridinium ring と trimethylammonium 基から構成されている。しかし上述の通り、DNA-DNA 間距離、機械的特性、そして DNA イオンコンプレックス分子の緩和挙動に違いが認められた。このことによって、これらのカチオン性基と DNA のリン酸ジエステルとの相互作用の差異が、アルキル鎖の状態を左右し、さらには、隣り合う DNA イオンコンプレックス間のアルキル鎖の絡み合い具合などにも影響を与えていることが示唆された。

* shin@kit.ac.jp