

アゾベンゼン液晶部位を有する人工リン脂質：リオトロピック液晶相・ジャイアントベシクルの光可逆的自己組織構造制御

(東北大多元研,¹ 熊本大院自然科学,² 京都大院理³) ○蟹江澄志,¹ 笹出夏紀,¹ 村松淳司,¹ 栗原清二,² 高西陽一³

【はじめに】 脂質二分子膜は、膜タンパク保持・イオン輸送・光合成など、実に魅力的な機能の宝庫である。しかしながらこれらは、膜自身の機能というよりむしろ膜タンパク等の機能である。これに対し我々は、リン脂質二分子膜自身への機能性の導入に着目し、サーモトロピック液晶にリン脂質部位を導入することで、光・電場・温度などの外部刺激に対してアクティブな組織構造変化・高速応答性を示す人工リン脂質、すなわち“アクティブメンブレン”を創製してきた。その結果、電場に対して高速応答するリオトロピック液晶性リン脂質をはじめて見出した¹⁾。そこで本研究では、リン脂質部位を有する光応答性有機液晶を合成し、そのリオトロピック液晶性を評価し、光照射前後でのリオトロピック液晶の外場応答性・ナノ組織構造解析を行った。

【結果と考察】 合成した光応答性リン脂質 **1** および **2** の分子構造を Figure 1 に示す。得られた **1** と水との重量比 1:1 混合物について、偏光顕微鏡観察および小角 X 線散乱によりリオトロピック液晶性を評価した結果、40 °C から 45 °C の温度範囲で Smectic C (Sc) 相、45 °C から 130 °C の温度範囲で Smectic A (SA) 相を示した。その層間距離はそれぞれ 36 および 41 Å であった。SA 相を示す 50 °C の状態において波長 365 nm の UV 光照射前後の液晶相変化について偏光顕微鏡観察を行った結果を Figure 2 に示す。UV を照射すると即座に光学的等方相へ相転移した。

次いで UV 光を OFF とすると、即座に Columnar (Col) 相に特徴的なファンテクスチャーが観察された。次いで、UV 光 OFF の状態を維持すると、次第に Col 相から光学的等方相へと転移した後、元の SA 相を形成した。この挙動は、可視光照射により促進された。ここで観察された相転移挙動を、SPring-8 マイクロビーム放射光小角散乱測定により評価した。その結果、UV 光を OFF とした際に即座に現れる液晶相は Hexagonal Columnar 相であった。さらに、**1** および **2** を用いて、紫外光および可視光照射により可逆的に消失-形成するベシクルの調製を試みた。ベシクルの調製は、**1** に対する **2** のモル混合率 ($R_{2/1}$) が 0, 20, 40, 50, 60, 80, 100 となるようにして 2.0 mM のベシクル溶液を調製した。その結果、 $R_{2/1} = 20-50$ の範囲でジャイアントベシクルの形成が観察された。Figure 3a に、 $R_{2/1} = 40$ で得られたベシクルの顕微鏡写真を示す。このベシクルに波長 365 nm の紫外光を照射すると、Figure 3b に示すように即座にベシクルが完全に消失した。発表では、ジャイアントベシクルの生成機構に関する考察および光応答性評価結果について報告する予定である。

【参考文献】

(1) K. Kanie, J. Sekiguchi, X. Zeng, G. Ungar, A. Muramatsu, *Chem. Commun.*, **47**, 6885-6887 (2011).

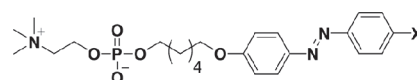


Figure 1. Chemical structure of **1** and **2**.
1: X = CN; 2: X = OMe

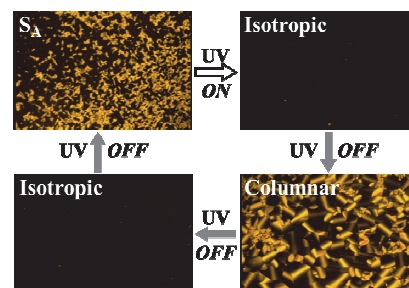


Figure 2. UV-irradiated isothermal LC phase transition behavior of 1/H₂O = 1/1 (wt/wt) at 50 °C.

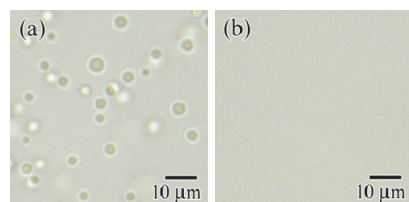


Figure 3. Optical micrographs of photoresponsive vesicles. $R_{2/1} = 40$. (a) Before and (b) After UV irradiation.