

滴下法で作成した DPPC からなる Langmuir 膜の構造 — 赤外外部反射法による疎水基の配向に関する研究 —

(¹昭和大教養・²名工大しくみ) ○山本 雅人¹・稲垣 昌博¹・
吉田 大輔²・森 博也²・関口 香里菜²・山本 靖²

【緒言】Dipalmitoyl phosphatidyl choline (DPPC)からなる Langmuir (L)膜について、従来の LC 相よりも膨張した膜を形成することが、蛍光顕微鏡とブリュースター角顕微鏡観察により見出された[1]。この L 膜は、水表面に膜溶液(DPPC/CHCl₃)を滴下し続ける方法(滴下法)で作成される膜であり、これまで通常用いられてきた水面上に分散している DPPC 分子を水平に動くバリアで集合させる方法(圧縮法)とは異なるプロセスでできる。そこで、本研究では、滴下法で得られる DPPC L 膜の凝集状態について、DPPC 分子内の長鎖炭化水素、連続するメチレン基(-CH₂-)の平均配向に着目して、赤外外部反射(IER)法で調べた。

【実験】IER 測定は、室温で行なわれた。超純水を深さ 7 mm のトラフに入れ、その水面上に膜溶液を滴下して、密度の異なる L 膜を作成した。p 偏光で入射角(法線からの角度)を 10~75° で変えて IER スペクトルを測定し、データ補正・シミュレーション計算により、複素屈折率(n および k スペクトル)に変換した[2]。CH 伸縮振動領域で吸収強度の比較をおこない、DPPC L 膜中で疎水基として働く長鎖炭化水素の長軸の平均的な配向角(θ 、法線からの角度)を決定した。

【結果と考察】Fig 1 は分子占有面積が 0.48 nm²/分子の DPPC L 膜の p 偏光 70°入射の IER スペクトルを示す。黒の実線は実測値、灰色の線はシミュレーション結果である。これらから、実験結果が計算で再現できていることが分かる。他の入射角の IER スペクトル測定の結果もあわせて計算し、入射角依存性から面内と面外方向の k スペクトルが得られた。それらの解析から、分子占有面積が 0.76 nm²/分子、0.60 nm²/分子、0.48 nm²/分子の L 膜の θ は、それぞれ約 48±4°、45±4°、37±4° となった。分子占有面積が $\sin^2 \theta$ の 2 乗にほぼ比例していることから、1 個の分子内の 2 本の長い疎水基が法線から別方向に傾くことで占有面積を大きくしていると考えられる。DPPC L 膜における LC 相は、chain-chain interaction により疎水基が密に集合して安定化した状態である。滴下法で生成する高密度な膜も、従来の LC 相と同じように長鎖炭化水素が集合し、疎水性相互作用が発現した安定構造と考えられるが、滴下法で作成した L 膜中の炭化水素鎖は、圧縮法で得られた同一表面圧の L 膜の場合[3]と比較して、より大きく傾いていることがわかった。

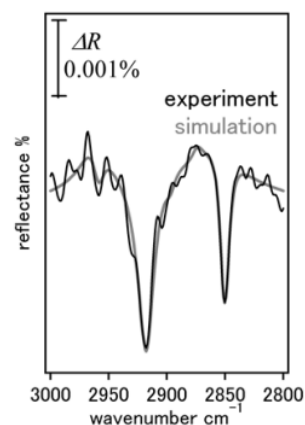


Fig 1. IER spectra

[1] Yoshida, D.; Yokoyama, T.; Shimoaki, T.; Tomita, T.; Yoshida, T.; Yamamoto, Y.; Taga, K.; Sumino, A.; Dewa, T.; Nango, M.; Yamamoto, M.; Sheravani, Z. *revised*.

[2] Yamamoto, M.; Suzuki, M.; Kimura, T.; Itoh, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112(34), 13232.

[3] Ma, G.; Allen, H. C. *Langmuir* **2006**, 22, 5341.

DPPC Langmuir Monolayer Prepared by Dropping Method: Probing the Tail Group by Infrared External Reflection Spectroscopy

M. Yamamoto, M. Inagaki, D. Yoshida, H. Mori, K. Sekiguchi, Y. Yamamoto
(Showa Univ., Nagoya Inst. Tech., yama@asagi.waseda.jp)

By using infrared external reflection (IER) spectroscopy, we investigated the Langmuir (L) monolayer of dipalmitoyl phosphatidyl choline (DPPC) by a dropping method. We found a new condensed state (semi-LC phase), at which the hydrophobic group of DPPC is more tilted ($\theta = 37^\circ$) than that of the known LC phase ($\theta = 25^\circ$) by a compression method. Both the LC phase and the semi-LC phase are stabilized by a chain-chain interaction (hydrophobic interaction), but the latter is at lower density than the former. From the analysis of the incident-angle dependency of the IER spectra, the θ values of semi-LC phase at 0.76, 0.60 and 0.48 nm²/molecule were calculated to be about 48°, 45° and 37°, respectively. The molecular area seems to be proportional to the $\sin^2 \theta$, suggesting that the two chains in one DPPC molecule in the semi-LC phase are tilted in different directions from the surface normal.