

脂質二重膜を構成するリン脂質分子の電子状態計測

Electronic States of Phospholipid Constituting Lipid Bilayer Membrane

豊橋技科大¹, 分子研² (M1)Goh WeiZheng¹, 長坂 将成², 中村 慎¹, 佐野 友美¹, [○]手老 龍吾¹

Toyohashi. Tech.¹, Inst. Molec. Sci.², WeiZheng Goh¹, Masanari Nagasaka²,

Shin Nakamura¹, Yumi Sano¹, [○]Ryugo Tero¹

E-mail: tero@tut.jp

細胞膜をはじめとする生体膜の基本構造は、生体由来の両親媒性分子である脂質が作る脂質二重膜である。細胞内外の環境に存在する Na^+ , K^+ , Ca^{2+} などの電解質は、細胞膜を介した輸送反応の主要な駆動力である膜電位の起源であるとともに、脂質二重膜に配位することで膜流動性や膜内相分離など脂質膜の物性や構造により直接的に影響を及ぼすことが報告されている。脂質-イオン間相互作用の強さはシミュレーションにおいても重要なパラメーターであるにも関わらず、脂質二重膜内で脂質分子のどの部位に、どの程度の結合定数でイオンが配位するのかに関して実験的に直接計測した例はない。本研究では、水溶液中での X 線吸収分光(XAS)計測によって脂質二重膜を構成する脂質分子の電子状態を調べることで、脂質膜へのイオン配位の描像を明らかにすることを目的とする。

透過法による XAS 測定は分子科学研究所 UVSOR-III の BL-3U で行った。100 nm 厚の Si_3N_4 メンブレンで挟んだ水中 XAS 計測用セル(図 1) [1]の内壁に、ベシクル融合法によって dioleoylphosphatidylcholine (DOPC (図 2))二重膜を形成した。計測用セル外側の He 圧を制御して Si_3N_4 メンブレンに挟まれた緩衝液の厚さを約 100 nm まで薄くして、529 – 535.5 eV の範囲で O-K 端の XAS 計測を行った。

真核生物の細胞膜に最も多く含まれる脂質である PC は親水頭部にリン酸基とカルボニル基を持ち(図 2)、これらの部位に Na^+ , K^+ , Ca^{2+} などのカチオンが配位する。図 3 に Si_3N_4 メンブレン上に形成した DOPC 二重膜の O-K 端 XAS スペクトルを示す。バルクの水の pre-edge (534.7 eV) より低エネルギー側の 530 – 533 eV の範囲に吸収ピークが観察された。 Si_3N_4 上の自然酸化膜および溶解 O_2 分子による寄与を除いたところ、約 531 eV および 532 eV 付近に PC 由来の成分が存在した。これらはそれぞれリン酸基とカルボニル基の O 1s 準位として妥当な値である。リン酸基またはカルボニル基を持たない脂質の二重膜について測定した XAS スペクトルとの比較から、DOPC の電子準位を水中で計測出来ていることを実証し、計測された成分の帰属を行う。

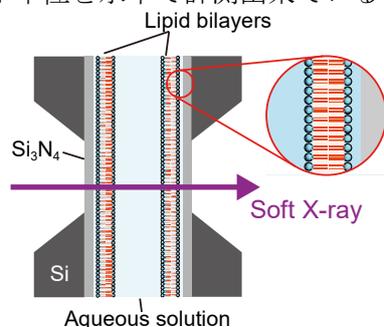


図 1. 水中計測用セルを用いた脂質二重膜の XAS 計測.

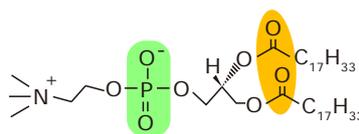


図 2. DOPC の分子構造.

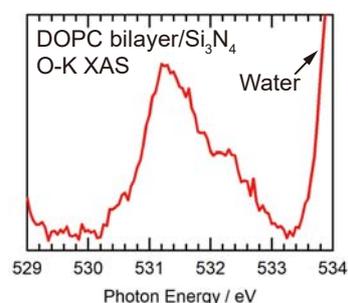


図 3. Si_3N_4 メンブレン上に DOPC 二重膜を形成して測定した O-K 端 XAS スペクトル.

[1] M. Nagasaka, et al., *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **224**, 93 (2018).