

令和元年6月4日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2018

課題番号：15K13555

研究課題名(和文) 生体分子導入による液晶の高機能化 - “生物”と“液晶”の密接な関係性の具現化 -

研究課題名(英文) Functionalization of liquid crystals by the introduction of biomolecules

研究代表者

古江 広和 (Furue, Hiromasa)

東京理科大学・基礎工学部材料工学科・教授

研究者番号：70289304

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、“生物”と“液晶”の密接な関係性に着目し、生体分子としてDNAの液晶への添加効果および生体類似構造を有するブルー相液晶について調査を行った。液晶材料としては油系および水系の液晶を作製した。油系と水系の液晶へのDNA添加効果を考察すると、総じてDNA分子は生体に近い水系液晶に強い効果を示すことが分かった。また、ブルー相液晶については、光重合性モノマーを用いたブルー相の発現に成功し、さらに配向処理による一様配向化、また、それに基づく高機械強度試料を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「生物」と「液晶」は同一の特徴を有し、密接な関係にあると考えられるが、具体的には未知の部分ばかりである。本研究では、生体分子としてDNAに着目したが、不均一な相互作用を液晶に導入し、液晶場におけるDNA分子の静的・動的な振る舞いを調査した。DNAの塩基種や塩基数、濃度によって液晶場の振る舞いが異なる結果も得られた。本研究の成果は、液晶を用いたバイオセンサー等に繋がるものと期待される。また、ブルー相液晶を用いた研究では、生物で観られるような高次構造・高機能性を有する材料を、液晶を用いて自己組織的に低エネルギーで実現する手法を提案した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we focused on the close relationship between "organism" and "liquid crystal" and investigated the effect of adding DNA to liquid crystal as a biomolecule and the blue phase liquid crystal having a biosimilar structure. As liquid crystal materials, oil-based and water-based liquid crystals were produced. When considering the effect of adding DNA to liquid crystals of oil and water systems, it was found that DNA molecules generally have a strong effect on aqueous liquid crystals close to living bodies. As for the blue phase liquid crystal, the blue phase was successfully developed using a photopolymerizable monomer, and uniform alignment by alignment treatment, and a high mechanical strength sample based thereon were obtained.

研究分野：液晶材料工学

キーワード：液晶 生物 DNA リオトロピック ブルー相 円二色性 イオン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、液晶にカイラル剤や無機微粒子などの謂わば不純物を添加し、不均一な相互作用の導入に基づく液晶の特性改善や新規特性の発現に注目が集まり始めている。申請者はこれまで、液晶と高分子の複合系に着目し、強誘電性液晶の単安定化を実現(H. Furue *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) L1517) するなど、不均一な相互作用の導入について数多くの成果を上げてきた。近年、新たな試みとして生体分子であるDNAに着目し、初期の結果を得た(H. Furue *et al.*: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 540 (2011) 213)。DNAの微量な添加においても液晶の特性が大きく変化し、生体分子の高機能が液晶場で効果的に現れることが分かり、「生物」と「液晶」の密接な関係性が明らかとなってきた。本研究では、1) 従来の油系液晶だけでなく生体類似の水系液晶を作製し、2) DNA等の生体分子の液晶中への均一分散法を確立し、3) 生体分子添加液晶の構造解析および物性測定を行うことによって、4) 各種生体分子の液晶場における振る舞いを解明する。DNA分子では4つの塩基種、塩基数、塩基の組合せ・配列等によって、液晶の特性にどのような差が生じるかを調査する。「生物」と「液晶」は同一の特徴を有し、密接な関係にあると考えられるが、具体的には未知の部分ばかりである。本研究は、生体分子による不均一な相互作用を液晶に導入し、液晶場における生体分子の振る舞いを明らかにするとともに、生体分子起因の超高機能性の発現を目指すものである。

2. 研究の目的

「生物」と「液晶」は自己組織化や高応答性などの密接に類似した性質を有する。「生物」と「液晶」の関係性に目を向けることにより、「液晶」を利用して「生物」のように神秘的な超高機能性材料を、自己組織化による低エネルギーで創製することなどが期待される。本研究では、DNA等の生体分子を液晶に添加した際、液晶の構造や応答がどのように変化するかを調査し、生体分子の液晶場における振る舞いの解明および生体分子に起因する超高機能性の発現を目指す。

3. 研究の方法

本申請における研究計画では、

1. 従来型油系液晶への生体分子添加効果の解明
2. 水系液晶の作製と生体分子添加効果の解明

を同時並行して進め、生体分子を用いた超高機能性材料の作製等への応用展開を図った。

申請者は本課題への予備的調査として、液晶研究における標準試料的な液晶の5CBに同一塩基から成るDNAを添加・分散した試料を作製し、DNA添加による液晶の特性変化について調査を行ってきた。本研究では、DNAの塩基種、塩基数、塩基配列が様々に異なるものを用いて知見を増やすことを主目的として調査を行った。また、多くの生体分子は親水性のため、水系液晶を作製し、より直接的に生体分子の添加効果を調べた。

4. 研究成果

4.1 油系液晶

液晶はディスプレイへの応用が盛んになされているが、その他の分野へはあまり知られていない。本研究では、微弱な外場や少量の添加物の影響で敏感で多彩な応答を示すという液晶の特徴

に注目し、液晶のセンサーへの応用を目指している。一方、私たちの体内は細胞からなり、細胞を形作る細胞膜は液晶状態である。さらに、細胞が規則正しく並んだ胃や腸といった臓器も柔軟な構造を有する液晶と言え、生体と液晶には密接な関係性がある。この関係性に着目し、以前、我々は、DNAを添加した液晶の諸特性を観測した。その結果、液晶場に捻じれ構造を誘起させることが分かった。DNAを構成する塩基にはアデニン(A)、チミン(T)、グアニン(G)、シトシン(C)の四種類があり、塩基の違いにより液晶の諸特性が定量的に変わるならば、DNAを液晶に添加するという簡便な方法で、従来よりも短時間で塩基配列の情報が得られる可能性がある。本報告では、塩基種の異なる一本鎖のDNAを添加した種々の液晶試料について、偏光顕微鏡観察とCDスペクトル測定による静的特性および電気光学効果測定による動的特性を評価した結果について述べる。

液晶試料には5CB(和光)、CHB(TCI)、E8(LCC)を用いた。DNAにはA、T、G、Cそれぞれからなる一本鎖DNA(invitrogen)を用い、液晶に添加した。配向膜にはRN1199(日産化学工業)を用い、静的特性評価ではセル厚20 μm の平行配向セル、動的特性評価ではセル厚5 μm のTN配向セルを作製し用いた。作製したセルのテクスチャー観察およびCDスペクトル測定、立下り時間の測定を行った。

塩基数10base、濃度100 μM のAおよびTを添加した液晶5CBのテクスチャーを図1、CDスペクトルを図2に示す。DNAを添加することでわずかながらDNAの凝集体がそれぞれにおいて観察された。無配向セルではDNAが液晶分子配列を乱したためテクスチャーが微細化している。平行配向セルでは巨視的な変化は見られなかった。また塩基種による差異は見られなかった。CDスペクトル測定では、無配向セルにおいてCDピークは観測されなかったが、平行配向セルではCDピークが観測された。配向処理によりDNAの添加効果に差異が見られた。DNA添加効果を観測するには、配向が元から乱れた無配向セルよりも配向処理を施したセルの方が、DNA添加による構造変化が顕著に表れやすいことが分かった。なお、塩基種による差異は確認できなかった。立下り時間の測定結果を表1に示す。まず、DNA添加によって立下り応答が液晶CHB、E8共に遅くなっており、動的特性への影響が大きいことが分かる。液晶CHBにおける塩基種依存性については、800 μM では塩基種による大きな差異は見られなかったが、100 μM ではA、Gで比較的短時間となり塩基種による差異が認められた。A、Gはプリン塩基、T、Cはピリミジン塩基であり、プリン塩基はイミダゾールとピリミジンから構成されている。そのため、イミダゾールの有無が差異を与えたと示唆される。しかし、液晶E8においては同様の結果にはならず、これは液晶とDNAの相溶性に依存すると考えられる。したがって、液晶試料や濃度等の条件選定がDNA添加効果および塩基種依存性を調査する上で重要と言える。

以上より、テクスチャー観察、CDスペクトル測定といった静的特性評価においてDNAの添加効果を確認することはできたが塩基種による差異は確認できなかった。しかし立下り時間といった動的特性評価において塩基種の差異を確認することができ、液晶種や濃度に依存する興味深い結果を得た。

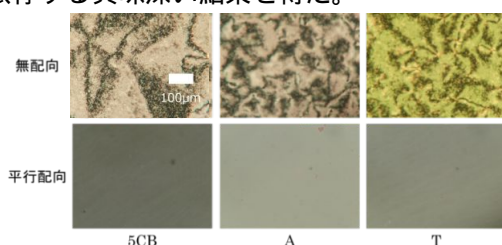


図1 DNA添加液晶5CBのテクスチャー

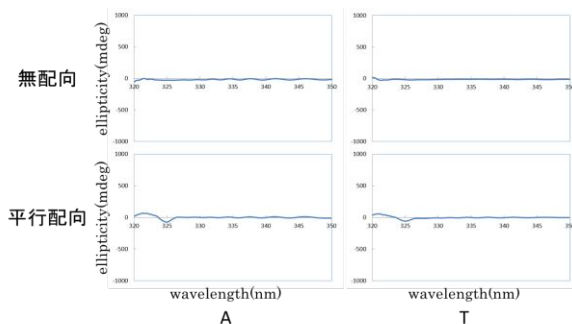


図2 DNA添加液晶5CBのCDスペクトル

表 1 DNA 添加液晶の立下り時間

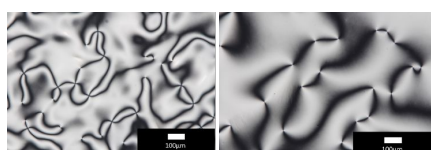
		立下り時間 (ms)			立下り時間 (ms)
E8		24.8	CHB		13.0
A	10base 100 μ M	96.6	A	10base 100 μ M	28.4
	10base 800 μ M	109		10base 800 μ M	62.8
G	10base 100 μ M	111	G	10base 100 μ M	21.8
	10base 800 μ M	117		10base 800 μ M	60.8
T	10base 100 μ M	101	T	10base 100 μ M	57.1
	10base 800 μ M	110		10base 800 μ M	67.0
C	10base 100 μ M	105	C	10base 100 μ M	35.2
	10base 800 μ M	114		10base 800 μ M	64.0

4.2 水系液晶

液晶は、ディスプレイだけでなく生物分野にも密接に関係しており、生体と液晶の関係性の研究を通してバイオセンサー等への応用が期待される。本研究では、生体と同様の水系リオトロピック液晶に焦点を当て、DNA 分子を添加した液晶の熱的、光学的、電気的特性について調査した。

まず、様々なリオトロピック液晶相のうち、ミドル相とラメラ相について調査した。いずれの相においても DNA 添加による相転移温度の大きな変化は観られなかった。一方で、偏光顕微鏡によるテクスチャー観察においては、ミドル相では DNA 添加によるテクスチャーの微細化が生じたが、ラメラ相ではほとんど変化が観られなかった。また、イオン密度測定においても、ミドル相では明確なイオンピークが観測されたが、ラメラ相ではほとんど観測されなかった。これらの結果より、ミドル相では DNA 分子がイオンの振る舞うのに対し、ラメラ相ではイオンの振る舞えないことが分かった。ミドル相は棒状ミセルから成るが、ラメラ相は層状構造を成す。この構造の違いが DNA 分子の静的・動的振る舞いに大きく影響することが明らかとなった。

次いで、リオトロピック液晶でネマティック相を発現させ、相観察及び電気物性の調査を行った。Sodium Decyl Sulfate (東京化成) H_2O (超純水) 1-decanol (和光) を質量比 4 : 6 : 1 で混合し、リオトロピック液晶を作製した。偏光顕微鏡テクスチャーを図 3 に示す。添加 DNA の各濃度においてネマティック相特有のシュリーレン組織が形成されており、リオトロピック液晶でネマティック相を発現させることができた。さらに他のリオトロピック液晶試料におい



(a) 1 μ M (b) 100 μ M

図 3 DNA を各濃度で添加したリオトロピック液晶のテクスチャー

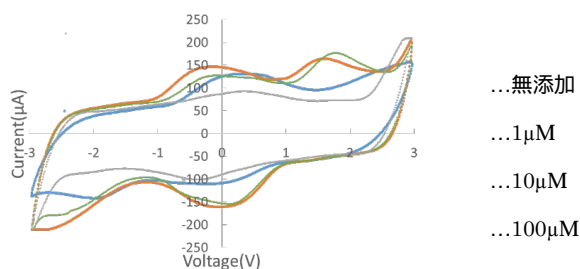


図 4 DNA を各濃度で添加したリオトロピック液晶のイオン密度測定

では、DNA の添加によってネマティック相を発現させる物もあり、DNA 添加の効果がネマティック相において大きく現れることが分かった。イオン密度測定の結果を図 4 に示す。DNA を添加することにより複雑なイオンピーク波形となっており、また、塩基種による違いも見て取れ、やはり、ネマティック液晶相において DNA 添加効果が顕著に現れると考えられる。

4.3 ブルー相液晶

ブルー相は等方相とキラルネマティック (N^*) 相の間に発現する液晶相の一つである。ブルー相は階層的な三次元周期構造を有し、この構造の形成は液晶分子の自己組織的配向によって

なされる。ブルー相液晶を材料作製に利用することで、ナノ構造を有する高機能材料を複雑なナノ加工技術を使用することなく省エネルギーで実現することが期待される。本研究では光重合性の液晶性アクリレートモノマーにカイラル剤を導入することでブルー相が発現可能な液晶試料を得た。また、得られた液晶試料について配向処理を施すことにより均一配向固化ブルー相薄膜を作製し、他固化液晶相薄膜との押し込み硬さの比較を行った。

実験の結果、ブルー相の発現には、分子配列の規則性だけでなく配列に矛盾の生じている欠陥部分が必要であり、アルキル鎖などの柔軟なスペーサー部位がブルー相構造の欠陥形成に寄与していると考えられる。また、配向処理の有無について、非ラビングセルではブルー相特有の platelet 組織が観察され、平行ラビングセルにおいては、platelet 組織ではなく均一な青色のテクスチャーが観察された(図5)。その結果、均一配向で熱的にも安定なブルー相において重合した固体は、液体相や N*相で重合した物よりも高い機械的強度が得られた。

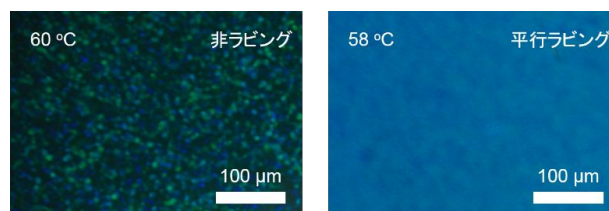


図5 ブルー相のテクスチャー

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Ion density measurement of lyotropic liquid crystals C12E8 doped with DNA molecules: Hirokazu Furue, Shunta Arai, Issei Sugizaki, Kazuki Iwabata, and Kengo Sakaguchi, *MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS*, **646** (2017. 5) 88.
2. Study on lyotropic liquid crystals doped with DNA: H. Furue, T. Segawa, I. Sugisaki, K. Iwabata, and K. Sakaguchi, *FERROELECTRICS*, **495** (2016. 3) 143.
3. Study on blue phase liquid crystals using photocurable monomers for nano-structured materials: Hirokazu Furue, Wataru Neyatani, Shuntaro Igari, and Yasuo Kogo, *FERROELECTRICS*, **495** (2016. 3) 150.

〔学会発表〕(計 12 件)

1. 電場印加した固化ブルー相の硬さ評価: 荒内美沙子、蛭町颯太、古江広和, 第 66 回応用物理学関係連合講演会, 東京工業大学 (2019. 3. 11).
2. DNA 添加リトロピック液晶の塩基種依存性: 田中秀幸、溝口薫、古江広和, 2018 年日本液晶学会討論会, 岐阜大学 (2018. 9.4).
3. Ion Density Measurement of Lyotropic Liquid Crystals C12E5 Lamellar Phase Doped with DNA Molecules: Hirokazu Furue, Takuya Iyo, Issei Sugizaki, Kazuki Iwabata, and Kengo Sakaguchi, 27th International Liquid Crystal Conference, 京都国際会館 (2018. 7.22).
4. Preparation of Solidified Blue Phase Liquid Crystals and Their Mechanical Strength: Kazuki Sasaki, Hirokazu Furue, and Kogo Yasuo, 27th International Liquid Crystal Conference, 京都国際会館 (2018. 7.22).
5. 固化ブルー相液晶の作製と物性評価: 佐々木一輝、小島菜穂子、古江広和, 2017 年日本液晶学会討論会, 弘前大学 (2017. 9.18).
6. 固化ブルー相液晶の硬さ評価: 佐々木一輝、橘康次郎、猪狩俊太郎、古江広和, 第 64 回応用物理学関係連合講演会, パシフィコ横浜 (2017. 3.16)
7. DNA 添加液晶の特性評価: 杉崎一生、伊与拓也、岩端一樹、坂口謙吾、古江広和, 2016 年日本液晶学会討論会, 大阪工業大学 (2016. 9.5).
8. Ion Density Measurement of Lyotropic Liquid Crystals C12E8 Doped with DNA molecules: Hirokazu Furue, Shunta Arai, Issei Sugizaki, Kazuki Iwabata, Kengo Sakaguchi, 26th International Liquid Crystal Conference, Kent State University (2016. 8. 3).

9. DNA 添加液晶の CD スペクトル測定: 杉崎一生, 荒井俊太, 岩端一樹, 坂口建吾, 古江広和, 第 63 回応用物理学関係連合講演会, 東京工業大学 (2016.3.21).
10. ブルー相液晶に及ぼす配向処理の効果: 猪狩俊太郎 閨谷渉 石井大志 古江広和, 2015 年日本液晶学会討論会 (2015.9. 7).
11. Study on Lyotropic Liquid Crystals Doped with DNA: H.Furue, T. Segawa, I. Sugisaki, K. Iwabata, and K. Sakaguchi, The 15th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Prague Hotel DAP (2015.6.28).
12. Study on Blue Phase Liquid Crystals Using Photocurable Monomers for Nano-Structured Materials: Hirokazu Furue, Wataru Neyatani, Shuntaro Igari, Prague Hotel DAP (2015.6.28).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

(2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。