

昆虫のさやばねの液晶性とマルテーゼクロスの発見

駒場京花¹, 熊井玲児², 後藤博正^{1,*}

¹筑波大学大学院数理物質科学研究群, ²高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

*責任著者, 研究総括

Discovery of liquid crystallinity and sequential micro-Maltose cross array of insect elytra

Kyoka KOMABA¹, Reiji KUMAI², Hiromasa GOTO^{1,*}

¹Department of Material Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,

²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

昆虫のもつ外骨格は、美しい構造色を示す。本研究では、外骨格を有する昆虫であるタマムシ、オサムシ、ゴミムシのさやばねについて、液晶構造を調べた。透過型および反射型の顕微鏡による観察を行うことで、さやばね内部にマルテーゼクロスという球晶を発見した。このマルテーゼクロスの配列や形状が昆虫の種類に応じて異なることが明らかとなった。放射光 XRD を用いることで、さやばねが液晶にみられる秩序性をもつことを確認した。この結果から、似たような液晶構造を有する昆虫は、共通の進化を遂げている可能性がある。数百年にもわたる昆虫の観察において今まで人類史上発見されてこなかった構造を初めて見ることができたのは昆虫のことを知らなかったからであり、そしてこの物質工学の視点で研究を行ったからである。

1. はじめに

当研究室では液晶や結晶のもつ構造を転写した導電性高分子の電解重合法を確立し、様々な秩序性をもつ導電性高分子を合成している。電解重合法はモノマーと支持塩を溶解させて作成した電解液に電圧を印加することで、電極上に高分子を得る手法である。この際に、溶媒として液晶や結晶を用いて電解液を作成すると、液晶または結晶の分子配向に沿って高分子重合が行われるようになる。

この手法をベースとして開発した相転移連続電解重合法によって、タマムシ (Fig. 1) のように金・銀・銅の金属光沢を示す高分子を得ることに成功している。本手法では、結晶性の電解液が電解重合の最中に液晶へと相転移を起こす。これによって、結晶の構造の転写を行ったあとに連続的に液晶構造の転写することが可能であり、結晶性秩序をもつ層と液晶性秩序をもつ二層型の高分子が得られている。この二層構造によって、構造色由来の金属光沢が起こる [1]。この結果より、タマムシのような昆虫の金属光沢は、複数の秩序性をもつ層が重なり合うことに由来するのではないかと考えた。実際に自然界ではタマムシやシイラなどといった、フォトニック構造という光の波長に近い大きさの周期構造によって色を示す生物が存在する。特に一部のコガネムシでは、サナギの状態から成虫のもつさやばねができるまでの過程における気温の変化によって液晶状態への転移を繰り返すことで、複雑な結晶構造をつくとされている。

そこで本研究では、この仮説を明らかとするために、物



Figure 1 Jewel beetle.

質工学の観点から、実際に構造色由来の金属光沢を示す昆虫のさやばねの構造解析を行った。偏光顕微鏡観察によって光学的性質を調査した。本研究で使用した偏光顕微鏡は多数のオプションが搭載されており、透過光だけでなく反射光を用いた同時観察も可能である。走査型電子顕微鏡では、断面を観察することによって層の重なりを調査した。秩序性をもつ層が含まれるかどうかを、放射光 XRD 測定によって調査した。強力な放射光を使用することで、さやばねの内部の結晶構造まで測定することが可能である。

2. 高分子液晶

液晶とは、固体と液体間の状態である。結晶のような規則性と液体のような流動性をあわせもつ。物質は気体・液体・固体（結晶）のいずれかの状態で存在するものが一般的である。しかし、一部の物質はその特殊な分子構造によって固体から直接液体へと変化せず、液晶を経由する。生物を構成する細胞に存在する細胞膜も液晶から成る。液晶は温度によって相転移を起こすサーモトロピック液晶と、溶媒中の分子の濃度によって相転移を起こすリオトロピック液晶に大別される。芳香族のような剛直な部分と、アルキル鎖のような柔軟な部分をあわせもつ構造に多く見られる。

高分子にも液晶へと相転移する物質が存在する。高分子液晶は、主鎖型・側鎖型・複合型の3種類に大別できる。芳香族の剛直な主鎖をもつものは主鎖型となる。Fig. 2aは当研究室で合成された主鎖型液晶である。加熱状態で配向性のみを有するネマチック液晶が見られた[2]。側鎖に液晶性を有する置換基を導入したものが側鎖型液晶である。

Fig. 2bは当研究室で合成された二置換ポリアセチレンの偏光顕微鏡写真である。無置換型のポリアセチレンは液晶を示さないが、適切な置換基の導入によって液晶性の発現が見られた[3]。

3. さやばねの顕微鏡観察

さやばねの結晶構造を確認するため、偏光顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いたさやばねの観察を行った。昆虫のさやばねを偏光顕微鏡で観察した例は存在するものの、強力な光源を使用して内部まで観察した例はなかった。マルテゼクロスが昆虫のさやばね全体に存在し、これが配列していることを見出したのは、本研究が初めてである。

Fig. 3は(a)タマムシ、(b)オサムシ、(c,d)ゴミムシのさやばねの偏光顕微鏡写真である。タマムシとオサムシのさやばねには、十字架の球晶であるマルテゼクロスが見られた。タマムシのさやばねには、マルテゼクロスがランダムに存在している。オサムシのさやばねには、マルテゼクロスが列をなして並んでいる。ゴミムシのさやば

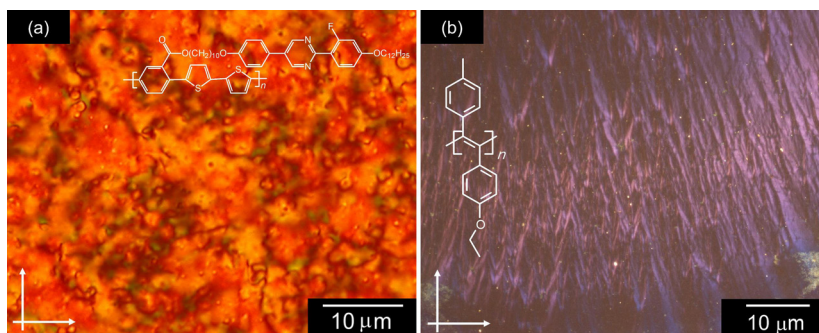


Figure 2 Polarizing optical microscopy images of (a) main chain typed liquid crystal polymer, (b) side chain typed liquid crystal polymer.

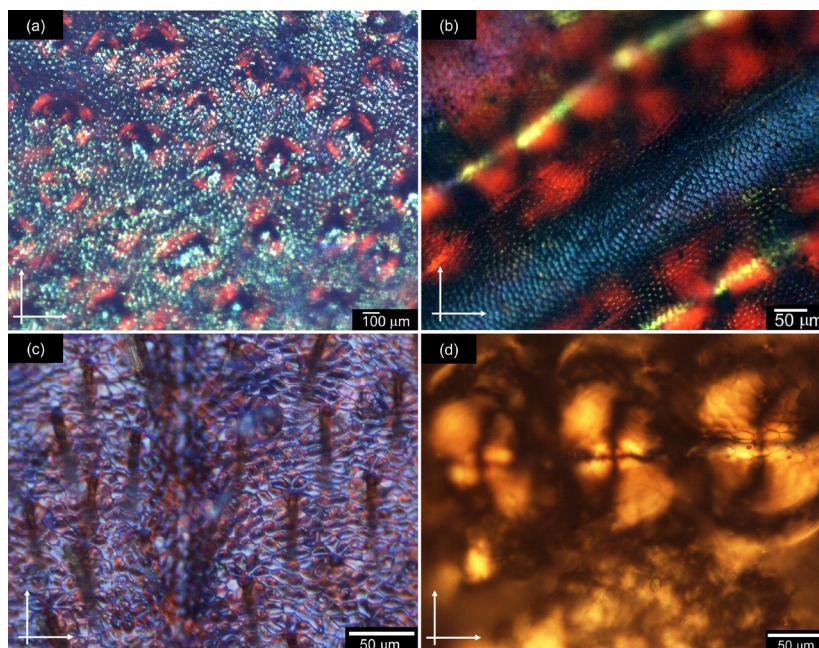


Figure 3 Polarizing optical microscopy images of (a) elytra of jewel beetle, (b) elytra of ground beetle *Carabus insulicola*, (c) elytra surface of *Trichotichnus longitarsis* Morawitz, (d) Elytra inside of *Trichotichnus longitarsis* Morawitz.

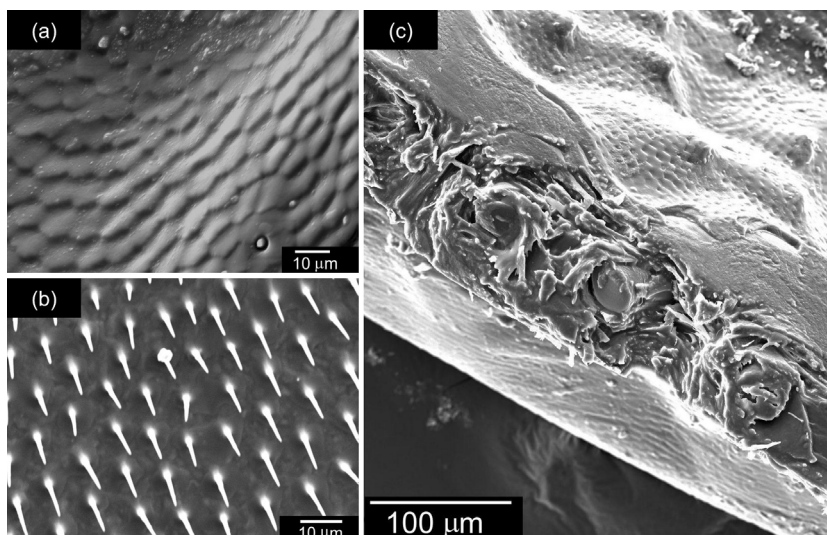


Figure 4 SEM images of ground beetle *Carabus insulicola*. (a) Front side, (b) back side, and (c) cross section.

ねは、表面にはマルテーゼクロスが見られなかったものの (Fig. 3c), 内部には列をなして存在していることが分かった (Fig. 3d)。この結果より、タマムシ、オサムシ、ゴミムシが同じような進化を遂げたと考えられる。なかでもマルテーゼクロスが整列しているオサムシやゴミムシは、タマムシよりも高度な進化を遂げている可能性がある。

走査型電子顕微鏡では、オサムシのさやばねの表面および断面を観察した。表側には、六角形が鱗のように配列していることが確認された (Fig. 4a)。裏側には針のような突起が存在していることが分かった (Fig. 4b)。Fig. 4c はオサムシのさやばねの断面である。鱗のような構造と針状の構造を有する層の間に別の層が存在し、合計三つの層からなることが明らかとなった。

4. 放射光 XRD 測定

秩序性をもつ構造が存在することを明らかにするために、オサムシのさやばねの放射光 XRD 測定を行った。実験室の装置を用いた通常の X 線の強度では十分な回折像が得られないため、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーのビームライン BL-8B での共同利用研究を通して測定を行った。

さやばねにおける放射光 XRD の回折像には 6 つの回折パターンがあることが分かった (Fig. 5)。それぞれ 9.38, 7.04, 5.18, 4.59, 3.40, 2.59 Å の格子面間隔に相当する。このシグナルは表側の六角形の構造、中間の渦構造とらせんが積み重なった構造、裏側の針のような構造に該当すると考えられる。これより、周期的な高次の秩序性をもつ構造の存在を示していると言える。

5. まとめ

本研究では、金属光沢を示す昆虫のさやばねの構造を物質工学の観点から調査した。偏光顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いた観察と放射光 XRD による液晶構造の評価を行

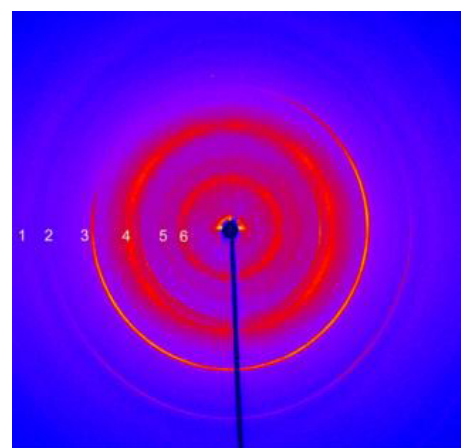


Figure 5 Result of synchrotron XRD measurement of elytra of the ground beetle. Reprinted from, Micron, 150, Hiromasa Goto, Kyoka Komaba, Reiji Kumai, Sequential micro-Maltese cross array in the ground beetle *Carabus insulicola*, 103136, 2021 with permission from Elsevier [4].

った。コウチュウ目に属するタマムシ、オサムシ、ゴミムシのさやばねの偏光顕微鏡観察を行った。タマムシ・オサムシ・ゴミムシのすべてにおいてマルテーゼクロスが存在することが分かった。このマルテーゼクロスを実際に偏光顕微鏡で確認した例はなかった。オサムシとゴミムシではマルテーゼクロスが列をなして並んでいたが、タマムシではランダムに存在していた。以上より、タマムシ・オサムシ・ゴミムシはすべて同じ系統の進化を遂げており、さらに、オサムシとゴミムシはタマムシよりも高度な進化を遂げた可能性がある。また、走査型電子顕微鏡を用いたオサムシのさやばねの観察により、三種類の層によって構成されていることが明らかとなった。

虫のさやばねが形成される際に、液晶の分子構造のまま固化されて固体 (結晶性) となる。外骨格においては、液晶構造を保持したまま流動性を示さない結晶へと相転移を

起こすことで、ケラチン質が秩序性をもつ構造のコンポジットとなることが分かっている。このようにして液晶構造がもつ秩序性がさやばねにも出来上がり、構造色やらせん会合体の構造が形成される。階層的ならせん構造を示しているために、さやばねはどの方向からの応力に対しても強固にして柔軟に対応するのではないだろうか。複数の秩序性のある構造をあわせもつことで、さやばねの強度の維持などに役立つと考えられる。

液晶は、その秩序性に応じて様々な光学的構造を示す。この構造が分子構造に反映される液晶では、特にコレステロール誘導体にみられるらせん構造をもつコレステリック液晶は指紋のようなフィンガープリント構造を示したり、オイリーストリックス構造、グランジャン構造そしてコレステリック球晶構造を示したりする。この球晶構造がきちんと配列し、オサムシのように外骨格表面にストライプのある系ではこれが整然と並ぶ。しかし、タマムシのような表面に筋付き構造のないものはランダムに並んでいる。このことは、液晶の球晶構造の形成において液晶の分子配向が関与していると思われる。

つまり、液晶の分子配向を行う虫と行っていない虫があるのではないだろうか。昆虫学者ではない我々にとって、非常に難解である。本内容を解明するには、昆虫学的な形態構造の階層的進化について学んでいかなくてはならない。このように、液晶を経由した外骨格形成とこの球晶構造の在り方が昆虫の樹状的進化系統の枝分かれに強く関わっている気がしてならない。

このような昆虫学の分野にとらわれない観察が行えたことは、昆虫学に対する知識が全くなかったからであろう。我々は、主として物質工学を志す。液晶化学の研究と高分子化学を行ってきた中で、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の熊井先生と全く異なる分野の新しい発見をすることができた。形態だけでなく微細な構造を知るためには、物質工学の手法が大きく役立っていると思われる。今後博物学と物質工学を組み合わせれば、新しいバイオミメティクスを進めることができる。これが人類の文化発展に貢献し、我々の生活に役立つものを作っていくことにつながるかもしれない。

謝辞

本研究で行った放射光 XRD 測定は、放射光共同利用実験を通してフォトンファクトリーのビームライン BL-8B にて行わせていただきましたことを感謝申し上げます (課題番号 2019G005)。

引用文献

- [1] (a) H. Goto, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 253901 (2007).
(b) H. Goto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **51**, 3097 (2013).
- [2] K. Kawabata, H. Goto, *Materials* **2**, 22 (2009).
- [3] K. Komaba, H. Goto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **703**, 69 (2020).

- [4] H. Goto, K. Komaba, R. Kumai, *Micron*, **150**, 103136 (2021).

(原稿受付日: 2022 年 1 月 31 日)

著者紹介

駒場京花 Kyoka KOMABA



筑波大学大学院 理工情報生命学術院 数理物質科学研究群 応用理工学学位プログラム 物性・分子サブプログラム 博士後期課程

〒 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

e-mail: s2130069@s.tsukuba.ac.jp

略歴: 2015 年私立茗溪学園中学校高等学校卒業, 2019 年筑波大学理工学群応用理工学類卒業,

2021 年筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子工学専攻修了。2019 年江崎玲於奈元筑波大学学長より校友会賞を受賞。2021 年筑波大学大学院数理物質科学研究科研究科長賞, 茗溪会賞受賞。2021 年 4 月より文部科学省「科学技術イノベーション創設に向けた大学フェロシップ創設事業」の支援学生。

最近の研究: 液晶性導電性高分子の合成

趣味: ピアノ, バイオリン

熊井玲児 Reiji KUMAI

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学第一研究系 教授

〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

e-mail: reiji.kumai@kek.jp

略歴: 1995 年東京大学大学院総合文化研究科博士課程修了, 工業技術院産業技術融合領域研究所主任研究官, 産業技術総合研究所研究員, 同主任研究員を経て, 2011 年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所教授, 現在に至る。博士 (理学)。

最近の研究: 凝縮系固体における構造物性研究

後藤博正 Hiromasa GOTO

筑波大学数理物質系物質工学域 (教員組織), 筑波大学大学院 理工情報生命学術院 数理物質科学研究群 応用理工学学位プログラム 物性・分子工学サブプログラム (大学院), 筑波大学理工学群応用理工学類 (大学) 准教授

〒 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

e-mail: gotoh@ims.tsukuba.ac.jp

略歴: 白川英樹名誉教授の門下にて 1996 年度筑波大学大学院工学研究科物質工学専攻修了, 1997 年~筑波大学物質工学系助手, その間 1999 年~文部省在外研究員でフロリダ大学化学科 (J. R. レイノルズ研究室, 現ジョージア工科大) に留学の後, 同専任講師~組織名改編を経て現在に至る。2006 年~PI。

最近の研究: 液晶と導電性高分子

趣味: フナ釣りの書籍購読