

# 非イオン性界面活性剤が作るラメラ構造に対する塩の添加効果 Effect of salts on structures of lamellar phase of non-ionic surfactants

菱田真史\*

筑波大学数理物質系化学域, 〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1

Mafumi Hishida\*

Department of Chemistry, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8571, Japan

## 1 はじめに

ソフトマターは自己組織化することにより、様々な構造を形成する。自己組織化構造を支配している相互作用は van der Waals 相互作用など、比較的弱い相互作用であるため、外部の環境がわずかに変化するだけで大きな構造変化が起こる。ソフトマターが水中で自己組織化する際には、水中に溶けた他の様々な分子が自己組織化構造に影響を与える。もっとも代表的なものは各種イオンである。

当然のことながら、イオンが大きな影響を与えるのは、ソフトマターが電荷をもつ場合である。その場合はソフトマター分子間に働く静電的な相互作用が水中のイオンによって遮蔽されるために、相互作用のバランスが変化して、自己組織化構造も変化する。一方で、ソフトマターが非イオン性の場合、イオンが与える影響は自明ではない。

タンパク質の凝集に対するイオンの影響を調べた効果から、イオンの価数が同じであっても凝集する濃度などの影響の大きさがイオンによって異なることが知られている。この違いはイオンによるタンパク質の電荷の遮蔽だけでは説明することができない。この添加効果がイオン種によって異なることを、Hofmeister 効果と呼ぶ。Hofmeister 効果の詳細なメカニズムはいまだに明らかになっていないが、イオンによって水素結合ネットワークなどの水の構造が変化し、それがタンパク質の凝集挙動にも影響しているのではないかと考えられている。タンパク質だけでなく、種々のソフトマターについて Hofmeister 効果が報告されている。イオンによる電荷遮蔽の効果を無視し、Hofmeister 効果の詳細を理解するには、荷電性のソフトマターではなく、非イオン性のものを用いて研究を行うのが重要である。そこで本研究では非イオン性界面活性剤のラメラ構造に対するイオンの効果を調べることにした。

## 2 実験

実験では monomyristolein (MM) および  $C_{12}E_2$  と呼ばれる二種類の非イオン性界面活性剤を用いた。また添加塩としては一価塩 6 種類 (LiCl, LiBr, NaCl, NaBr, KCl, KBr) を用いた。MM は  $20^\circ\text{C}$  で、 $C_{12}E_2$  は  $0^\circ\text{C}$  でラメラ相をとるため、これ

ら温度において X 線小角散乱 (SAXS) を行い、ラメラ相における膜間距離を測定した。SAXS は主に高エネルギー加速器機構 Photon Factory の BL6A および BL10C で行った。その際に、界面活性剤の濃度が 30 wt% 以下のものと 75 wt% のものを測定した。30 wt% 以下では膜間距離は膜同士の相互作用のバランスで決まるが、75 wt% では水溶液と膜の体積分率で膜間距離が決まる。そのため、75 wt% における膜間距離の測定結果から、膜の厚みを算出できる。

## 3 結果および考察

図 1 に MM をそれぞれの塩溶液に分散させたときの膜間距離の塩濃度依存性を示す。塩濃度が上がると膜間距離が増大することがわかる。またその増大の度合は塩によって異なる。とくに、アニオンによってその度合が大きく変わっていることがわかる。つまり、Cl<sup>-</sup> と比較して Br<sup>-</sup> イオンを添加した場合の方が増大が大きい。この傾向は  $C_{12}E_2$  を用いた場合 (図 2) でも同じであった。

SAXS で測定される膜間距離は膜間の水層の厚みと膜の厚みを足し合わせたものである。塩濃度の上昇による膜間距離の増大に対してどちらの寄与が大きいのかを知るために、MM が 75 wt% の水溶液を

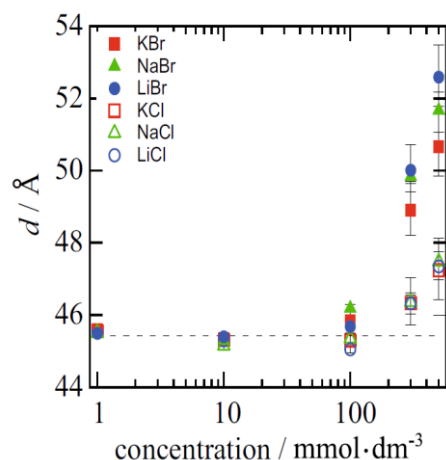


図 1 : SAXS で測定した各塩溶液中での MM の膜間距離。横軸は塩濃度。

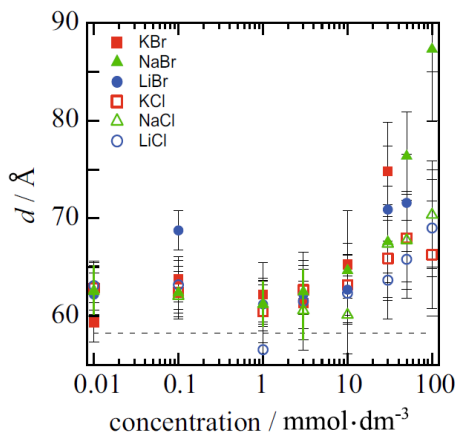


図 2 : SAXS で測定した各塩溶液中での  $C_{12}E_2$  の膜間距離。横軸は塩濃度。

用いて各塩溶液中での膜厚を測定した。その結果、いずれの塩溶液中でも膜厚は純水中とほぼ変わらないことがわかった。そのため、図 1 に示した膜間距離の増大は、膜の間に挟まれた水層の厚みが厚くなることによるとわかった。

膜が積層シラメラ構造を作る際の膜間距離は次の 4 つの膜間相互作用のバランスで決定される。1) van der Waals 相互作用、2) 膜の揺らぎによる立体斥力相互作用 (Helfrich 相互作用)、3) 静電的相互作用、4) 水和相互作用。それぞれの相互作用に対する塩の効果を考えていく。塩の添加によって水溶液の誘電率が変化するために、van der Waals 相互作用は塩添加によって変化する。しかし、その変化は塩濃度が 1 M (= 1 mol dm<sup>-3</sup>) 以上と非常に高い時にしか顕著になってこず、今回の塩濃度領域ではほぼ無視できる。また、Helfrich 相互作用に対して一価塩はほとんど影響を与えないことも明らかになっている[2]。

今回用いているのは非イオン性界面活性剤であるため、一般的には静電相互作用は発生しないと思われる。しかし我々の以前の研究より、非イオン性であっても膜表面でカチオンとアニオンが不均一に分布し、膜の表面電位がゼロでなくなることがわかっている[3]。今回用いた MM の場合、アニオンが膜近傍に近づき、表面電位はわずかに負の値となる。しかし、Br と Cl ではその分布に違いはなく、表面電位もほぼ同じであることがわかっている。そのため、塩添加によって静電相互作用が働き膜間距離が広がることは説明できても、イオン種依存性の違いについては説明することができない。

水和相互作用はかつては、膜表面に強く吸着した水分子による立体的斥力と考えられてきた (Primary hydration force)。一方最近では、水和の効果はより遠くまで影響を及ぼし、長距離にわたる斥力が存在するのはないかと考えられ始めている (Secondary hydration force)。しかし、Secondary hydration force

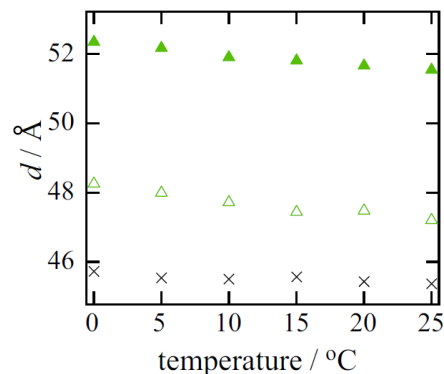


図 3 : 500 mM NaCl 水溶液 ( $\Delta$ ) および NaBr ( $\blacktriangle$ ) 中での MM の膜間距離の温度依存性。

の起源やどのような式に従う相互作用であるのかなどの詳細は全く分かっていない。上記のとおり、水和相互作用以外の相互作用の変化では本研究で見られたイオン種依存性が説明できないため、この Secondary hydration force の変化がカギを握っていると考えられる (Primary hydration force は非常に短距離でしか働かないため、今回のような膜間距離の増大には寄与できない)。

今回の膜間距離の増大が Secondary hydration force が強くなったことによるとすると、Cl よりも Br の方が Secondary hydration force を強くさせる効果があるということである。実はこれは Primary hydration force に対する効果とは反対である。過去に SFG 分光を用いて MM 表面の水の配向性を調べた結果[3]、Cl が添加されている場合に方が膜表面の水の配向性が秩序立っているということがわかっている。このことは Primary hydration force は Cl が添加されている場合の方が強いということを示唆している。このように、Primary hydration force と Secondary hydration force に対するアニオンのイオン種依存性が反対であるということは大変興味深く、Secondary hydration force の起源の解明に向けた足掛かりになると言える。

さいごに、NaCl および NaBr 500 mM 中の MM の膜間距離の温度依存性を、純水中のものとともに図 3 に示す。いずれの場合にも温度上昇とともに膜間距離は減少している。上記の 4 つの相互作用で、もっとも温度変化に敏感であるのは Helfrich 相互作用である。しかし Helfrich 相互作用は温度上昇とともに強くなるので、膜間距離は増加するはずである。このため、ここに見られた温度依存性もまた、既存の相互作用の変化では説明できない。この温度依存性も Secondary hydration force の変化によるものであったとすると、Secondary hydration force は高温で弱くなることが示唆される。もしも水の構造化が Secondary hydration force の起源であれば、この温度依存性は妥当だと言える。

#### 4 まとめ

非イオン性のソフトマターに対する水中のイオンの効果はこれまで全く理解されてこなかった。しかし、イオンが水の構造に影響を与え、それがソフトマターの構造形成に関与していると考えられてきた。本研究では非イオン性界面活性剤のつくるラメラに種類の異なる一価塩を添加し、その影響を探ることから、Secondary hydration force と呼ばれる長距離水和相互作用の変化を探った。その結果、Secondary hydration force のイオン種依存性は Primary hydration force のイオン種依存性とは異なること、Secondary hydration force は高温で強くなること、が示唆された。ソフトマターの自己組織化に対して水は単なるバックグラウンドとして扱われてきたが、本研究の結果から、水の状態変化が自己組織化に大きな影響を持つことが明らかになった。

#### 謝辞

本研究は筑波大学齋藤一弥教授、山村泰久准教授、および学生の金子陽平氏とともに行われました。また、研究の一部は、科研費（Grant No. 24740289、15K13546）の助成を受けて行われました。ここに感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] M. Hishida, Y. Kaneko, Y. Yamamura, K. Saito, J. Solution Chem. **45**, 1612–1619 (2016).
- [2] H. I. Petrache, S. Tristram-Nagle, D. Harries, N. Kucerka, J. F. Nagle, V. A. Parsegian, J. Lipid Res. **47**, 302–309 (2005).
- [3] M. Hishida, Y. Kaneko, M. Okuno, Y. Yamamura, T. Ishibashi, K. Saito, J. Chem. Phys. **142**, 171101 (2015).

\* hishida@chem.tsukuba.ac.jp