

界面活性剤膜の凝集構造と水和状態の相関

Correlation between the hydration states and the assembly structure of surfactant membranes

菱田真史*

東京理科大学理学部化学科, 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Mafumi Hishida*

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan.

1 はじめに

近年、水中に分散した界面活性剤や高分子などの水和状態に注目が集まっている。ソフトマターと呼ばれるこれらの物質群は工業製品として様々な利用がなされているが、水和状態がその材料の機能に大きくかかわるとする報告がされている。たとえば、田中らは、高分子に束縛された水和水（中間水）が表面に多く存在すると、その表面にはタンパク質や血小板など血液中の物質が吸着しにくくなることを報告している[1]。また我々は水和水の量がタンパク質の変性のしやすさに寄与していること[2]や、生体膜の膜融合に寄与していること[3]を明らかにしてきた。

さらに我々はこれまで、リン脂質や界面活性剤表面の水和状態が、分子構造だけでなく、これらの分子の凝集構造と密接に相関していることを示してきた[2-6]。例えば、同じ界面活性剤分子であっても、メソスケールの凝集構造が異なれば水和水が大きく変化することなどを示してきている。このことは、ソフトマターの凝集構造が水和状態に大きく関与することを示しており、凝集構造の制御によって水和水をコントロールできる可能性を示している。しかし、現時点では、材料のどのような性質が水和水の量を決定づけるのかはわかっていなかった。

そこで本研究では、X線小角・広角回折を用いて、荷電性界面活性剤の二分子膜の構造変化を詳細に観測し、さらにテラヘルツ分光にて水和水の変化をみることで、それらの間の相関性を明らかにすることを目的に研究を行った。膜構造の中でも、特に、面内の分子充填と膜の積層間隔に注目し、それぞれと水和水との相関を調べた。

2 実験

KEK、PF、BL6A および BL10C にて、X線小角・広角散乱の同時測定を行った。試料としてはカチオン性界面活性剤 2 種類を用いた。広角 X 線回折では、膜中での界面活性剤のアルキル鎖間隔から親水基同士の間隔を算出し、小角 X 線回折では、膜が積層したときの膜間距離を測定した。また、膜にアルカンを添加することで、膜内での分子充填構造を変化さ

せた。また別途、テラヘルツ分光法を用いて水和水の観測を行った。

3 結果および考察

DDAC と呼ばれる界面活性剤を用いて、アルカンを添加した際の親水基同士の間隔と水和水の関係を調べると、親水基同士の間隔が広がるほど水和水が増加する傾向が見て取れた（図 1）。これは、親水基同士が離れることで個々の親水基が水と触れる面積が増えることが原因と思われる。そこで、アルカン添加によって指組膜と二重膜を相転移する DODAC[7]を用いて同様の実験を行ったところ、親水基間の距離が広い指組膜の場合のほうが水和水が少ないという結果となった。これは、前述の DDAC の結果と矛盾する。すなわち、水和水が膜面内での分子充填だけでは決まらないということを示している。

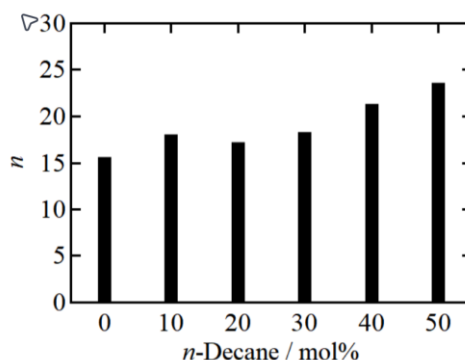


図 1 : DDAC にデカンを添加した際の水和水

そこで小角 X 線散乱を使って DDAC、および DODAC のラメラ構造を調べた。たとえば、DDAC にアルカンを添加すると、ラメラ構造に関する一次ピークが低 q 側にシフトし、膜間距離が広がることが分かった（図 2）。

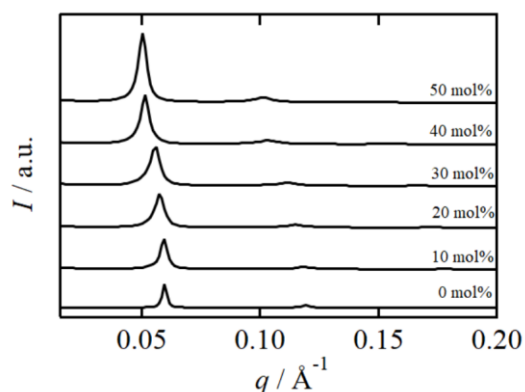


図 2 : DDAC にデカンを添加した際の小角 X 線散乱パターン

すなわち、面間隔が広がることで水和量が多くなった可能性も考えられた。そこで DODAC でも同様の実験を行った結果、図 3 のように、ラメラ間隔が広がるにつれて、水和量が増えることが分かった。これは膜が二重膜か指組膜かに依らず、同じ傾向が見て取れた。

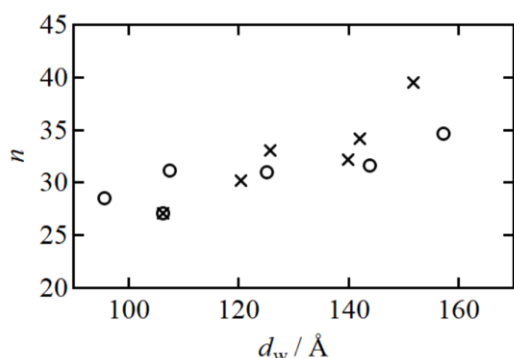


図 3 : DODAC とアルカンの混合膜に対して X 線小角散乱を行い求めたラメラ相の水の厚み (d_w) と水和量の関係

この結果、界面活性剤膜の水和量は膜間の水層の厚みが大きく関与していることが分かった。面内での分子充填も水和量に影響する可能性があるが、それ以上に水層の厚みが水和量を決める重要なファクターであることが明らかになった。

参考文献

- [1] 田中 賢, バイオ界面における水分子の状態-中間水の役割は?-, *高分子*, 68(6), 311-315 (2019).
- [2] M. Hishida, R. Anjum, T. Anada, D. Murakami, M. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, 126, 2466 (2022).
- [3] M. Hishida, K. Tanaka, Y. Yamamura, K. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 83, 044801 (2014).
- [4] M. Hishida, K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 106, 158102, (2011)
- [5] M. Hishida, K. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 284113 (2012).

[6] Y. Higuchi, Y. Asano, T. Kuwahara, M. Hishida, *Langmuir*, 37, 5329–5338 (2021).

[7] M. Hishida, N. Shimokawa, Y. Okubo, S. Taguchi, Y. Yamamura, K. Saito, *Langmuir*, 36, 14699 (2020).

謝辞

本研究は、筑波大学の中村祐菜氏と共に行いました。また、科研費 (Grant No. JP19H05717) の助成を受けて行われました。ここに感謝いたします。

* hishida@rs.tus.ac.jp