

課題名：水中でオレイン酸ナトリウムとグルタミン酸-N,N-二酢酸ナトリウムが形成する集合体の構造と集合過程に関する研究.

(Study on the supramolecular structure and aggregation process of aggregates formed by sodium oleate and N,N-Bis (carboxymethyl) glutamate tetrasodium salt in water )

課題番号：2005A0681-NL2b-np

利用ビームライン：BL40B2

氏名：鄭 然桓

所属機関：北九州市立大学 国際環境工学研究科 櫻井研究室

指導教官：教授 櫻井和朗

学年：D3

### ○ 研究の背景および目的

グルタミン酸-N,N-二酢酸ナトリウム (N,N-Bis (carboxymethyl) glutamate tetrasodium salt、以下 GLDA と表記、図 1) はキレート剤として、洗剤組成物、洗剤ビルダー、重金属封鎖剤、過酸化水素安定剤、写真用薬剤など、工業用途及び家庭用用途として検討されている。GLDA は、従来の生分解性がない EDTA より特に生分解性が優れ、環境への問題などに対する代替品として研究が行われている。オレイン酸ナトリウム (以下 OleNa で表記、図 2) は天然脂肪酸であるオレイン酸とアルカリとの反応により作られるオレイン酸のナトリウム塩である。これは人間に無害な化合物として、界面活性剤、食材、化粧品成分、石鹸やシャンプーの洗浄成分であるとともに、乳化剤としても用いられている。上述したように GLDA と OleNa は環境に無害な物質として注目されている。

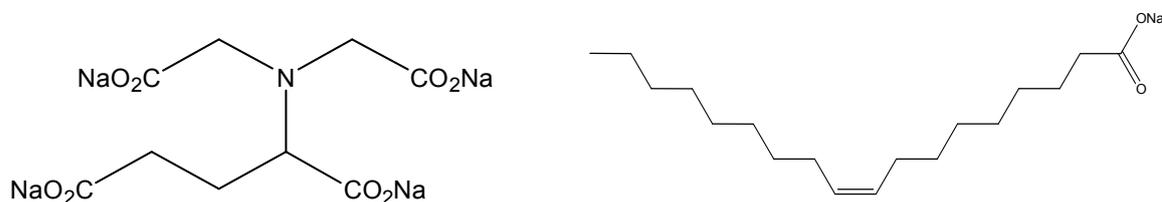


図 1. グルタミン酸-N,N-二酢酸ナトリウム (GLDA) 図 2. オレイン酸ナトリウム (OleNa)

我々は、これらの二つの化合物の水溶液を混ぜると白い繊維を形成し、流れないゲルになることを発見した。このゲルは、図 3 のように 200 nm - 1 μm の

直径をもつ棒状の繊維であることが判明された。形成されたゲルを振るまたは加熱することによってゲルからゾルに転移ができ、このゾル状態を放置するとゲルに戻ることができる物理学的なゲルであった。これを用いると環境に無害であるため、細胞培養ゲル、または、薬物を有効に投与し、副作用低減のみならず薬物を必要なときに作用させ、新しい薬物治療が実現できる DDS（ドラッグデリバリーシステム）などの様々な分野への応用が可能であると考えられる。

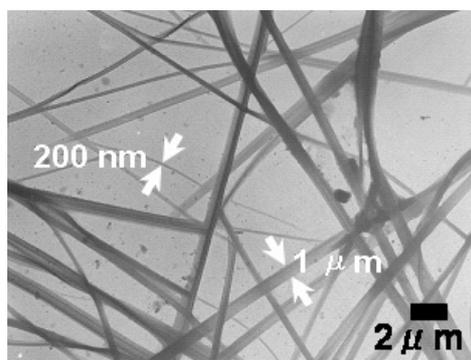


図3. 3.4 wt%ゲルの TEM 写真

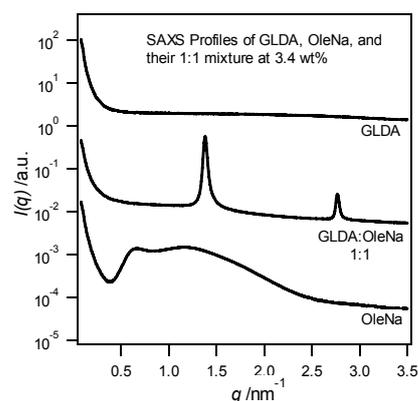


図4. SPring-8, 40B2 での GLDA, OleNa と 1:1 混合物の SAXS 結果

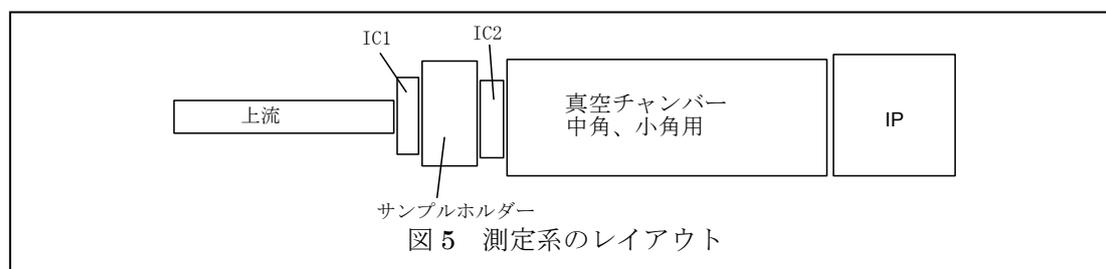
そこで、本研究では水中で（1）GLDA と OleNa の濃度変化による集合体（ゲル）の構造、（2）GLDA と OleNa の組成変化による構造の変化、（3）GLDA と OleNa から形成された集合体の構造の温度依存性、（4）溶媒の pH、オレイン酸塩に付いている金属イオンによる構造変化などの実験を行い、集合体の高次構造を SAXS と WAXS を用いて明確にすることを目的とする。

図4は2004B期で予備実験として、3.4 wt%のGLDAとOleNaゲルをSPring-8の40B2で5分の露光時間で測ったデータである。石英厚2 mmセル、X線波長1Å、IPを用いて、測定したものである。しかし、もっとも低い濃度の溶液状態のサンプル、特に希釈溶液中でミセルなどの構造を見るためにはS/N比率が低いため、通常のX線源より強いX線源と長い露光時間を必要とする。最終的にサンプルから様々な高次構造に関する情報を得るためにはSPring-8の利用が必須となる。

## ○ 実験方法

最も測定精度があり、以前の測定実績がある40B2のIPを用いた。

- ① 測定系のレイアウト：図5に示すレイアウトで測定した。その他の光学系は40B2に標準で備わっている機材を用いた。



## ②実験方法

自作のクォーツ平板セル又はクォーツ製キャピラリーにサンプルを封入したものを散乱用のサンプルとし、自作のブロックヒーター内にいれて温度コントロールを行った。測定する $q$ の範囲は $0.4\text{--}5\text{ nm}^{-1}$ の範囲である。濃度は $3\text{ wt}\%$ ～ $8\text{ wt}\%$ の範囲でGLDAとOleNaの比率を変化させながら測定を行った。得られたデータは溶媒からの散乱と透過率補正を行い、解析データとした。

## ○ 結果および考察

図6の左図は、全体の濃度を $6.8\text{ wt}\%$ とし、GLDAとOleNaのさまざまな比率のゲルを作製し、SAXSを用いて測った結果を示す。この結果から分かるように、GLDAは散乱ベクトル $q$ が $0.4\text{ nm}^{-1}$ 以下の低角のところで立ち上がりがあり、それは $6.8\text{ wt}\%$ の透明な溶液中で集合体が存在していることを示している。OleNaの場合は $0.4 < q < 2.5\text{ nm}^{-1}$ の範囲でブロードな散乱ピークが見られ、それは透明な溶液中で、ミセルと思われる集合体が存在していると考えられる。 $q = 0.6\text{ nm}^{-1}$ でのピークが見られ、それは異なる形態のミセルが溶液中で混在しているのではないかと考えられる。

その結果は、GLDAとOleNaの単独のSAXSとは異なり、 $q = 1.38\text{ nm}^{-1}$ の1次ピークが周期的に観察でき、 $4.5\text{ nm}$ の周期を持つラメラの集合体が存在していると考えられる。

GLDAとOleNaのモル比が1:3から7:1までの広い範囲でのゲルのSAXSプロファイルは1:1混合ゲルのように、同じラメラ周期を持つ集合体を形成することが分かった。それはGLDAとOleNaの二つの成分が、ある組成で集合体を形成することを示唆している。

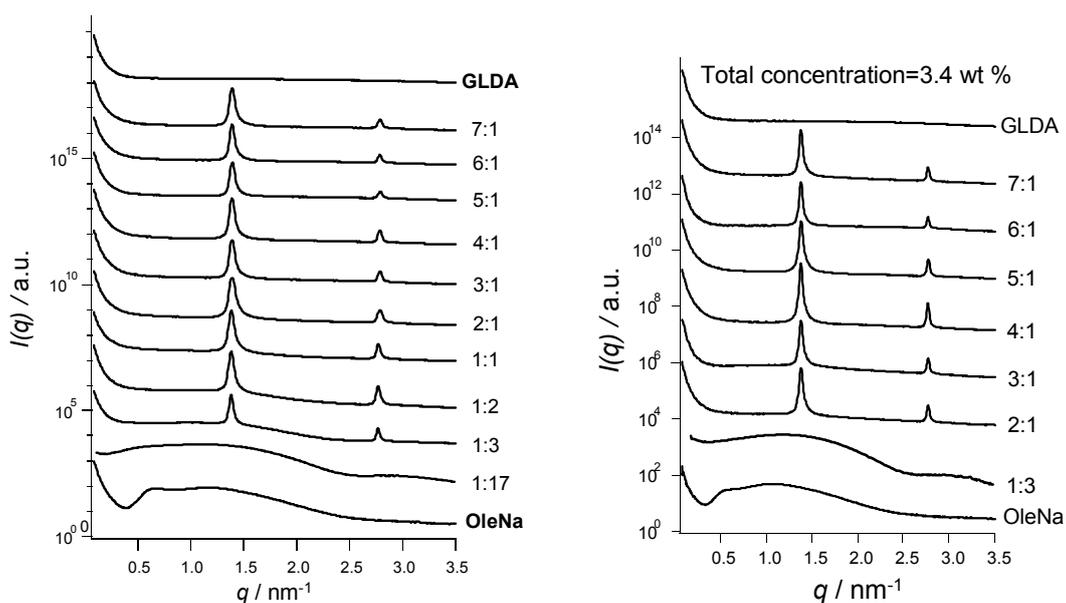


図 6. 全体濃度 6.8 wt%(左図)と 3.4 wt%(右図)での SAXS プロファイルの GLDA:OleNa モル比依存性. (室温)

GLDA と OleNa のモル比が 1:17 (透明な溶液) の SAXS プロファイルと OleNa の SAXS プロファイルを比較すると散乱強度が異なることが分かる。それは GLDA と OleNa との混合溶液中に OleNa 溶液にある集合体とは異なる集合体を形成することと考えられる。

3.4 wt%での GLDA と OleNa の様々なモル比での SAXS プロファイルを図 6 の右図に示している。6.8 wt%の結果のように、集合体は 4.5 nm の周期を持つラメラ構造を形成し、その構造は GLDA と OleNa のモル比とは依存しないことが分かる。