

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]

指導教官：櫻井 和朗

氏名：鄭 然桓

所属：北九州市立大学環境工学研究科、D3

課題番号：2006A1581

利用ビームライン：BL40B2

## 1. 背景及び目的

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、Fig. 1参照) はキレート剤として、洗剤組成物、シャンプー、重金属封鎖剤、写真用薬剤などでの使用拡大が期待されている。なぜなら、GLDAと同じような用途に使われているEDTAと比較して、GLDAには生分解性があり、環境対策などの観点からEDTAの代替品となりうるからである。オレイン酸ナトリウム (以下OleNaで表記、Fig. 1) 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、化粧品の成分、石鹸やシャンプーの洗浄成分などに用いられている。

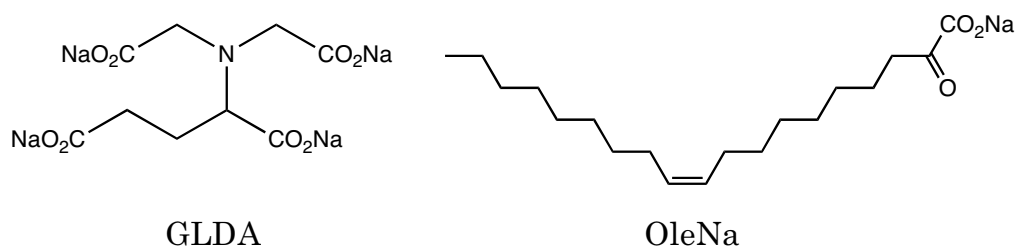


Fig. 1 GLDAとOleNaの化学構造

我々は、これらの二つの化合物が溶解した透明な水溶液を混合すると、流動性が喪失しゲル化が起きることを見出した。このゲルに振動を与えるか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、可逆的な物理ゲルであった。ゲル液中には200nm - 1000nmの直径をもつ繊維状の会合体が存在し、これがゲル化の原因であることをすでに報告している。この新しい水性ゲルの用途として、細胞培養マトリックス、DDS、化粧品などの様々な分野への応用が可能であると考えられる。さらに、これらの材料が極めて低価格で且つ環境への負荷が低いことより、新規な消化剤への応用を目指した開発研究が、現在、北九州市立大学、同市の消防局、地元企業との3者間で進行中である。

2005B期では、水、GLDA、OleNaの3成分系の相図において、ゲル化が起きる領域と2相領域を明らかにした(Fig. 2)。我々は、ゲルの小角X線散乱(SAXS)測定結果から、ゲルのラメラ構造が全体濃度とGLDAとOleNaの組成に依存しないことを見出した。

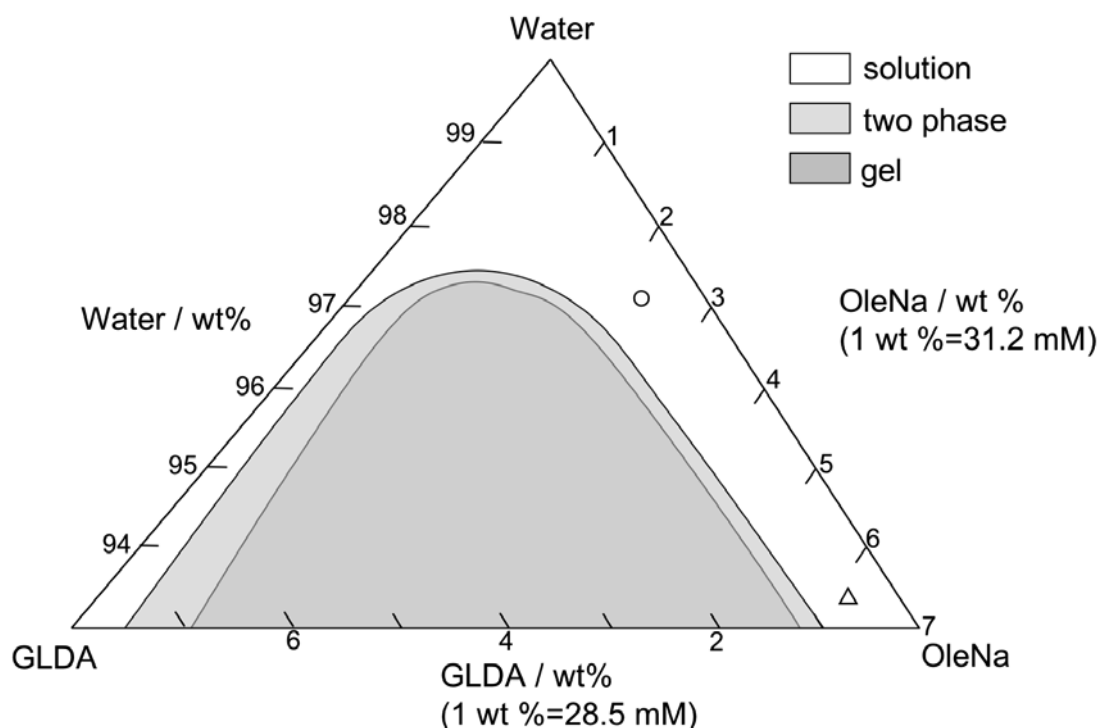


Fig. 2 水、GLDA、OleNaの3成分系の相図(○: 3.4 wt % (GLDA:OleNa=1:3), △: 6.8 wt % (GLDA:OleNa=1:17))

そこで、GLDAとOleNaが形成するゲル繊維の組成を調べるために、HPLC実験を行い、GLDA:OleNa=4:1であることが分かった。6.8 wt%ゲル (GLDA:OleNa=4:1) について、BL40B2でSAXS測定を行い、温度によるゲルの構造変化を調べた結果、ゲル・ゾル転移温度以下まで温度を上げると4.5 nmのラメラピークの位置が変わらず、強度が減少することが観察された。このことは、GLDAとOleNaが一定の組成でラメラ構造を形成していることを示唆している。この性質を用いると、薬物伝達システム、DNAキャリアーなどへの応用が可能であると考えられる。さらに、低い濃度 (3 wt%以下) で、集合体が形成するかどうかを調べるために、二つの2成分の合計の濃度が0.9 wt%の溶液状態で、SAXS実験を行った結果、ミセルに由来する散乱パターンが観察された (Fig. 3)。

この SAXS パターンは OleNa 単独のミセルパターンとは異なり、GLDA と OleNa による複合体の形成を示唆している。親水性が高い GLDA と疎水性が高い OleNa が会合し、新たな集合体が溶液中で存在することは興味深い点である。次に、その集合体がGLDAとOleNaの組成または温度によってどのように変化することも調べたいと考える。また、高い濃度 (3.4 wt%と6.8 wt%) の溶液中で、集合体が形成するか、その場合、形成するとどのような構造かという点も研究課題になる。

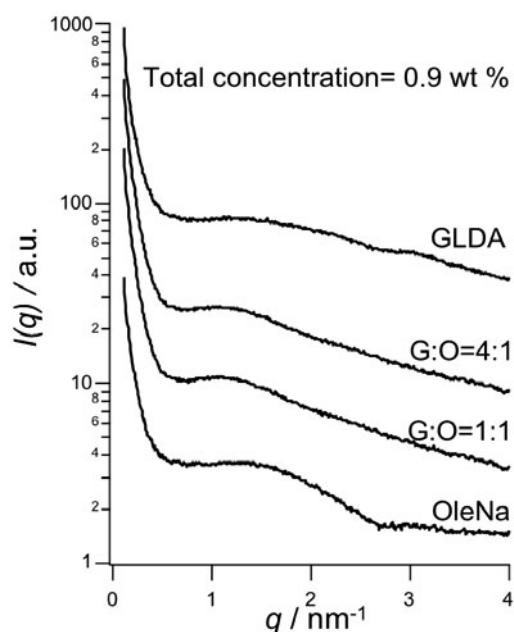


Fig. 3 0.9 wt%の GLDA, OleNa, とその混合物の SAXS プロファイル (G:O=GLDA:OleNa)

そこで、2006A 期では、GLDA と OleNa の全体濃度が 3.4 wt%と 6.8 wt%の水溶液中で、GLDA と OleNa が形成する集合体構造と温度依存性を調べた。

## 2. 実験方法

GLDA と OleNa の濃度が 3.4 wt% (GLDA:OleNa=1:3) と 6.8 wt% (GLDA:OleNa=1:17) の水溶液を作製し、クォーツ製キャピラリーにサンプルを入れ、エポキシで密閉し、小角 X 線散乱 (SAXS) サンプルとした。サンプルに 1.0 Å の X 線を 300 s 露光し、IP をディテクターとし、データを得た。そのデータは溶媒のバックグラウンド補正を行い、SAXS プロファイルとした。

## 3. 結果及び考察

Fig. 4(a) は、3.4 wt % (GLDA:OleNa=1:3) 透明な溶液の SAXS プロファイルの温度依存性を示している。ミセルからなる散乱プロファイルの形はほぼ同じであることが分かる。しかし、室温で低角側の  $q=1.2 \text{ nm}^{-1}$  の散乱ピークが温度上昇によって低角側に移動するとともに、 $q=3 \text{ nm}^{-1}$  付近でのピークがブロードになることからミセルの構造が変わることが示唆されている。

6.8 wt% (GLDA:OleNa=1:17) の透明な溶液の SAXS プロファイルを Fig. 4(b) に示している。3.4 wt% とは異なる散乱プロファイルを示すことより 3.4 wt% とは異なる構造のミセルが存在していると考えられる。室温での 6.8 wt% のオレイン酸ナトリウム単独の水溶液中では棒状ミセルと球状ミセルが共存していることが知られており、6.8 wt% (GLDA:OleNa=1:17) 水溶液系でもオレイン酸ナトリウムの分率が高いため棒状ミセルと球状ミセルが共存しているのではないかと考えられる。

さらに、3.4 wt% と 6.8 wt% 両方とも 90°C の高温でミセルが安定的に存在することが分かった。

今後、これらの水溶液中で形成される集合体の種類、サイズなどについて、透過型電子顕微鏡、動的光散乱などを用いて明らかにする。

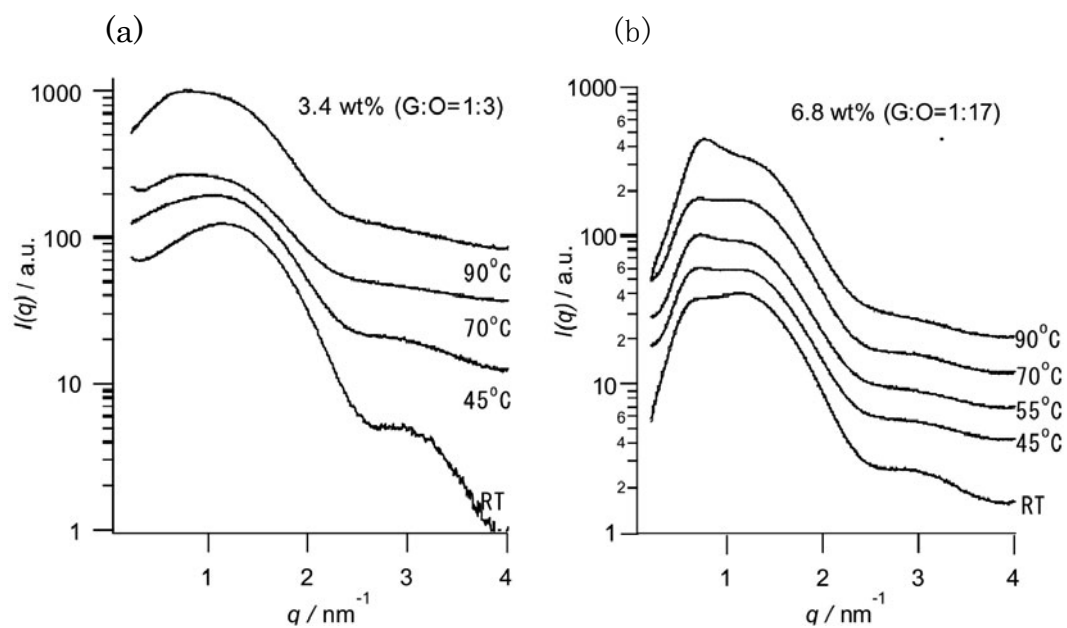


Fig. 4 3.4 wt% (GLDA:OleNa=1:3), (a), と 6.8 wt% (GLDA:OleNa=1:17), (b), の SAXS プロファイルの温度依存性