

アミノ酸－糖ハイブリッド界面活性剤の会合挙動に及ぼす アミノ酸構造の影響

高見風夏¹, 河合里紗¹, 橋本吾郎², 中根千果³, 寺本健太郎³, 大森隆司³, 新井田萌重⁴,

山縣義文⁴, 宮本圭介⁴, 吉村倫一¹

¹ 奈良女子大学大学院人間文化総合科学研究科 (奈良県奈良市北魚屋西町)

² 東邦化学工業株式会社 (千葉県袖ヶ浦市北袖 10 番地)

³ 株式会社マツモト交商 (東京都中央区日本橋室町 2-3-1)

⁴ 株式会社アントンパール・ジャパン (東京都墨田区堤通 1-19-9)

Key words: アミノ酸－糖ハイブリッド界面活性剤, 会合挙動, レオロジー, X 線小角散乱, 中性子小角散乱

1. Introduction

我々はこれまでに、グリシンやバリンなどのアミノ酸とラクトース、マルトース、セロビオースといった糖を組み合わせたアミノ酸－糖ハイブリッド界面活性剤を分子設計・合成し、これらに対応する単独のアミノ酸系および糖型界面活性剤と比較して高い界面活性を有することを明らかにしてきた。さらに、これらが水中で形成する会合体の構造を X 線小角散乱(SAXS)および中性子小角散乱(SANS)により検討したところ、高濃度では顕著な高粘度を示し、会合体の構造を特定するには散乱法のみでは不十分であることがわかった。そこで本研究では、小角散乱に加えてレオロジーを併用することで、会合体の構造が粘度や粘弾性に与える影響を体系的に評価した。すなわち、アミノ酸にグリシンまたはバリン、糖にマルトースを用いたアミノ酸－糖ハイブリッド界面活性剤(C₁₂GlyMal, C₁₂ValMal)の水溶液中での会合体の構造を SAXS, SANS およびレオロジーにより詳細に解析し、会合挙動に及ぼすアミノ酸の構造の影響を検討した。

2. Experimental procedures: Materials and measurements

アミノ酸－糖ハイブリッド界面活性剤 C₁₂GlyMal と C₁₂ValMal の水溶液中における会合体の構造は、SPRING-8 のビームライン BL40B2 に設置された SAXS 装置および JRR-3 の SANS-U に設置された SANS 装置を用いて 25°C で調べた。レオロジーは、応力制御レオメーター(MCR-301; アントンパール社, オーストリア)を用いて 25°C で測定し、粘度のせん断速度依存性および動的粘弾性の角周波数依存性を調べた。

3. Results and discussion

アミノ酸－糖ハイブリッド界面活性剤 C₁₂GlyMal の 25°C における SAXS の散乱プロファイルの濃度依存性(10~600 mmol dm⁻³)を Fig.1 に示す。いずれも $q = 1.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近(q は散乱ベクトル)に疎水基と親水基の電子密度の違いによるコア－シェル構造に基づくピークが見られた。C₁₂GlyMal 水溶液の粘度のせん断速度依存性からは、200 mmol dm⁻³ 以上の濃度において、粘度はせん断速度 0.1 s^{-1} 付近までは一定値を示し、その後、せん断速度の増加とともに減少する shear thinning の挙動が見られた。減少域における粘度の傾きが -1 であることから、ひも状ミセルの形成が考えられる。動的粘弾性の角周波数依存性からは、低周波数領域では貯蔵弾性率(G')が損失弾性率(G'')よりも大きく、高周波数になると逆に G'' が G' よりも大きくなった。これは、Maxwell 型の粘弾性挙動を示しており、水溶液中でひも状ミセルの形成を示唆している。SAXS とレオロジーの併用により、水溶液中での会合挙動がより明確に捉えられることが示された。

一方、C₁₂ValMal では、C₁₂GlyMal と比較して、より低濃度からひも状ミセルの形成が認められた。すなわち、分岐鎖を有するバリンを用いたハイブリッド界面活性剤は、グリシン由来のものとは異なり、低濃度から広い濃度範囲で高次構造の会合体を形成することが明らかとなった。これは、バリンの導入により分子の曲率が小さくなり、ひも状ミセルの形成に適した構造となるためと考えられる。

4. Conclusion

本研究により、アミノ酸－糖ハイブリッド界面活性剤 C₁₂GlyMal および C₁₂ValMal は、アミノ酸構造の違いによって水溶液中での会合挙動が大きく異なることが明らかとなった。とくに、分岐鎖を有するバリンの導入によって、より低濃度から高次構造の会合体が形成されることが確認された。これらの結果は、アミノ酸由来の構造がミセルの形態制御において重要な因子であることを示している。

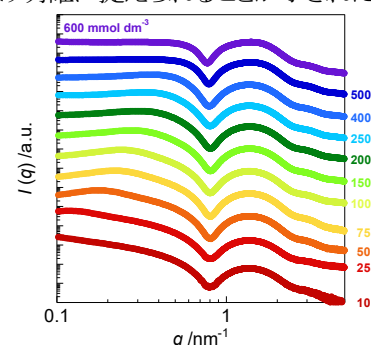


Fig. 1 SAXS profiles of C₁₂GlyMal in aqueous solution at 25°C.