

両親媒性物質：界面活性剤およびリン脂質の分子集合体発現に対する水の役割

児玉美智子，関 集三*

(平成2年12月1日受理)

Role of Water Molecules in a Formation of Molecular Assemblies of Amphiphile Compounds: Surfactant and Phospholipid.

Michiko Kodama and Syūzō Seki

(Received December 1, 1990)

The role of water molecules in an appearance of amphiphile molecular assemblies was investigated on the binary systems of surfactant- and phospholipid-water. The thermal characterization of the water structure in these systems revealed that the amount of interlamellar structural water increases in the order coagel < gel < micelle for the surfactant-water system and in the order bilayer crystal < $L\beta'$ gel < $P\beta'$ gel < liquid crystal for the phospholipid-water system. The phase transitions of the two systems were discussed from a change in the aggregation state of the water molecules, focusing on two kinds of interaction, hydration and electrostatic, operating in the polar head groups of amphiphile molecules.

1. はじめに

同一分子内に水と親しむ部分(親水部)とそうでない部分(疎水部)を納めた一群の物質を総称して“両親媒性物質”と呼ぶ。典型的な両親媒性物質は一般に洗剤と呼ばれている界面活性剤分子であるが、これをある条件の下で水に溶かすとミセルと呼ばれる分子集合体を形成する。すなわち、界面活性剤分子が水に接するとこの疎水部は可能な限り水との接触を避けると

いう分子配向を選択する。これが駆動力となって親水部を水に向けて疎水部が互いに会合する分子集合体を形成する^{1,2)}。

生命体を構成する蛋白質、糖および脂質等はいずれを見ても両親媒的性質を有している。従って、生命の誕生をもたらした地球の進化過程「40億年」の歴史においては、基本的には水の存在下での両親媒性物質の集合体形成能を利用することで生体機能発現を可能にする分子設計と分子集合体構築を繰り返して行き、遂には高次組織生命体を生み出したと考えられる。従って、この高次組織分子集合体の形成には水の存在が不可欠であると考えられる³⁾。

上述の生体成分である脂質は生体膜および細胞膜の骨格構造を構成する主成分である。中でもリン脂質分子は膜全重量の～60%を占め、生体系でみられる典型的な両親媒性物質である。従って、このリン脂質分子も水の存在下で二分子膜構造を基本とした分子集合体を形成する。

岡山理科大学理学部：岡山市理大町1-1 〒700

*関西学院大学理学部：西宮市上ヶ原1-1 〒662

Department of Biochemistry, Faculty of Science,
Okayama University of Science

1-1 Ridai-cho, Okayama 700, Japan

*Department of Chemistry, Faculty of Science,
Kwansei-Gakuin University

Uegahara, Nishinomiya 662, Japan

我々は今から約10年前(1980年)、上述の界面活性剤およびリン脂質を対象とした一連の「両親媒性物質—水」二成分系の研究を開始した。まず、「界面活性剤—水」¹⁴⁻¹⁶⁾系の研究に着手したが、次にこの研究結果を踏まえて、またある意味においては当時生体研究が爆発的に活発化したことも関連して、「リン脂質—水」¹⁷⁻²³⁾系の研究を始めた。

これらの一連の研究を通して得られた結果の一部は、すでに「界面活性剤—水」系に関しては本誌⁸⁾に、また「リン脂質—水」系に関しては「熱測定の進歩」¹⁹⁾に報告している。そこで本論文においてはその後の研究において得られた知見を付け加えると共に、さらに界面活性剤とリン脂質の2種「両親媒性物質—水」系での水の役割を比較し類似点および相違点を明確にする。最終的には、これら両親媒性物質の分子集合体形成ならびに集合形態変化(相転移)に水はどのように係わっているのかということに焦点を絞って我々の統一的理解を述べてみたい。

2. 「界面活性剤—水」二成分系^{4-8,12,16)}

オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド(octadecyltrimethylammonium chloride; 以後、OTAC と略す)は代表的なカチオン性界面活性剤である。Fig. 1に「OTAC—水」二成分系の相図¹²⁾を示す。この系では、界面活性剤分子の炭化水素鎖の融解に基づく T_c 転移以上の温度でしかも45%以上の水分率領域にミセルが出現する。すなわち、OTAC の場合には正電荷を有するトリメチルアンモニウムイオン $[-N^+(\text{CH}_3)_3]$ の親水頭部を水界面(表面)に配列させたミセルが形成されるが、その周囲は対イオンである負荷電の塩素イオンによって取り囲まれていると考えられる。OTAC のようなイオン性界面活性剤から構成されたミセルは荷電を有する粒子とみなされるが、これは界面活性剤分子の親水部を構成する $\oplus$ 、 $\ominus$ イオンの解離がかなり大きい(30~40%)ことを示す。そこで、ミセル表面において水と接する親水性頭部間の静電的反発を和らげるために球形表面を選択するものと考えられる。

このミセルを T_c 以下の温度に冷却するとゲル相が出現する。X線構造解析研究から報告されているゲル相の構造は、親水性頭部と炭化水素鎖(尾部)が交互に表面に向けて配列した一分子膜の層状構造である^{24,25)}。従って、冷却によるミセル相からゲル相への相変化に伴って、分子集合体の表面形状は球面から平面

へと変化する。この形状変化は親水性頭部と対イオンの静電的反発作用が強められ、その結果、親水性頭部間の静電的反発が減少したことでもたらされると考えられる。すなわち、ゲル相の親水部の解離の程度はミセル相におけるよりも小さいことを示すが、これがゲル相の親水部について表現される“部分的に解離した融解状態”²⁴⁾をもたらしingと考えられる。さらに、この言葉の意味することは、ゲル相親水部を構成する $\oplus$ 、 $\ominus$ イオン間の静電的反発作用はミセル相におけるよりも強いが結晶状態に到るほど強くはないということである。これを相対する水の側から見ると、ゲル相親水部の水との相互作用はミセルにおけるほど強くはないが依然として保持されていることを示唆する。

上述したゲル相での親水部と水との相互作用を明らかにする目的から、我々はこの相に存在する水を凍結させ、この凍結水の融解に基づく吸熱ヒークを示差走査熱量計(DSC)を用いて測定したが、その結果を Fig. 2(A)に示す。目的とする水の氷融解ヒークは -16°C から始まる幅広いヒーク形状を示し、このヒークはこれよりも高温側の約 0°C に位置する自由水の凍結から生じた六方晶水の融解に基づく先鋭ヒークとは明らかに区別される。この幅広い氷融解ヒークの出現は、親水部の影響を受けた自由水とは異なる構造化された水(我々はこの水を“中間水”と命名⁹⁾)がゲル相に存在することを実証する。

このゲル相に -150°C 温度にまで下ったの冷却操作を施しても相変化は観察されない。しかし、冷却操作に特殊の熱処理²⁶⁾を加味することで、ゲル相は一般に“コアゲル相”²⁵⁾と呼ばれる結晶性水和物固体に移行する。実際、肉眼的観察からも水相と分離した結晶性の白色沈澱物が確認される。従って、コアゲル相とは親水部 $\oplus$ 、 $\ominus$ イオン間の静電的反発作用がゲル相におけるよりもさらに強められ(両イオン間の解離の程度がさらに減少すること)、逆にこれらイオンと水との相互作用が弱められることで生じた相であると考えられる。そこで、コアゲル相の出現をこの水和的相互作用の減少という方向から、特にゲル相の“中間水”の挙動に着目することで以下、記述する。

すでに述べたように、コアゲル相はゲル相を低温熱処理することで得られるが、このコアゲル相は Fig. 1の相図(コアゲル—ゲル転移は T_{gel} の記号で示す)に示すように約 13°C 以下の全温度領域で熱力学的安定相として存在する。従って、この熱処理試料の示す水

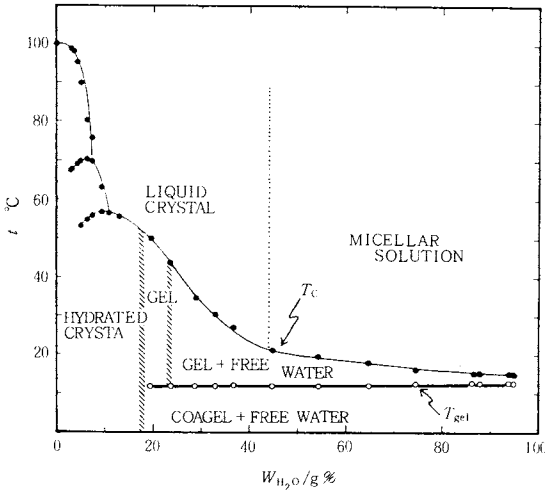


Fig. 1 Phase diagram of the OTAC-Water system. Water contents for the phase separations are indicated by the two hatched lines: coagel phase+bulk free water, about 17 g%; gel phase+bulk free water, about 23 g%. T_c and T_{gel} represent phase transitions of coagel to gel and gel to liquid crystal (or micellar solution), respectively.

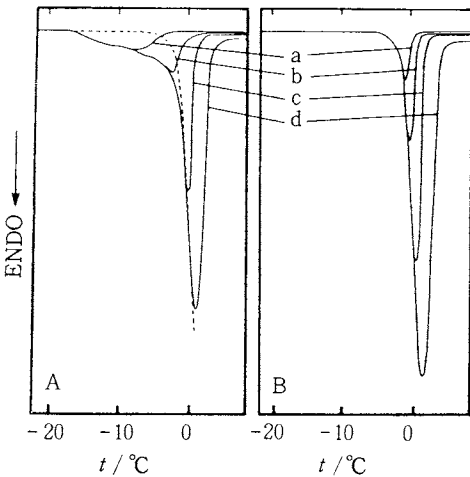


Fig. 2 Variation of ice-melting peak with the increase in water content for (A) nonannealed (gel phase) and (B) annealed (coagel phase) samples in the OTAC-water system. Water content, W_{H_2O} (g%): (a) 19.9; (b) 24.3; (c) 33.0; (d) 44.7. Broken line in A corresponds to the initial rise in the sharp ice-melting peak given in B.

融解 DSC ヒークはコアゲル相に存在する水に由来する。そこで、熱処理試料から得られた一連の水融解ヒークを Fig. 2 (B) に示すが、ゲル相での中間水の存在を実証する幅広の水融解ヒークは完全に消滅し、その分ヒーク面積の増大した 0℃での先鋭ヒークのみが観察される。この現象は、ゲル相において親水部イオンの影響を受けて中間水として存在していた水が、コアゲル相では自由水として存在することを示す。すなわち、これはコアゲル相での水和的相互作用の減少を実証する。そこで、ゲル→コアゲルの相変化過程で生じるこの水和的相互作用の減少機構をさらに詳細に眺めてみることにする。

「イオン性界面活性剤-水」系のゲルおよびコアゲル相の層状構造においては、層間に位置する対イオンを親水性頭部表面を有する一分子膜あるいは二分子膜層が上下から挟むという概念図が描かれる^{24,25)}。この様な層状構造を考慮することで、ゲル→コアゲル相の移行過程における親水部 $\oplus$, $\ominus$ イオン間の静電的相互作用を強める機構を考えると、その対象は同一層内での分子内および分子間に限定されないで、対イオンを挟んで上下に位置する層間にわたっての分子間にも及ぶものと考えられる。その結果、層内においては分子がより密に充填した配列状態をもたらし、層間においては上下に位置する層を互いに接近させ、結局は層間距離を縮める方向に作用することになる。そこで、この一連の現象を界面活性剤分子に相対する水分子の立場から眺めることにする。水分子は親水部の $\oplus$ および $\ominus$ イオンの電場の影響下に置かれた場合にのみ構造化された水、中間水として存在することが許される。従って、親水部イオン間の静電的相互作用が増大することによって、中間水として存在していた水分子は電場の影響を解かれ、しかも上述した層間距離が縮まることも合まって、結局は層外に押し出されることになる。その結果、新しく生じた相、コアゲル相と共存するバルク自由水として存在することになり、これがこの相に 0℃での先鋭水融解ヒークのみをもたらす結果を招くと考えられる。

ここで、Fig.1 の相図に示すコアゲル→ゲル相(T_{gel})転移の出現水分率とコアゲル相が自由水との二相共存系に到る水分率とが同一であることに着目する。相図からは、試料の水分率が $\sim 17.8\%$ を越えない限りゲル相は実現されないという 1 つの制約が設けられることになる。そこで、上述したゲル→コアゲル相変化を逆の昇温方向でのコアゲル→ゲル相変化から眺めると、

層外に押し出されコアゲル相と共存する自由水へと移行した水はこの相変化において再び層間に取り込まれることになる。従って、コアゲル相と共存する“自由水”,すなわち中間水予備軍が存在しない限りゲル相の実現は不可能であることが理解される。これが相図に示す同一水分率でのコアゲル→ゲル相転移とコアゲル自由水との同時出現をもたらすことになる。すなわち、コアゲル→ゲル相転移出現のための必須条件は“コアゲル相と共存する自由水の存在”であると結論される。

水の中での界面活性剤分子集合体のコアゲル⇌ゲル⇌ミセルという一連の相転移現象を要約すると以下のように記述される:

(1) 界面活性剤分子の集合状態および運動状態(分子形態)を決定する重要な因子は、親水部を構成する $\oplus$, $\ominus$ イオン間の静電的相互作用とそれらイオンと水分子との水和的相互作用である。

(2) コアゲル, ゲルおよびミセルの各相は、これら2種の相互作用が温度および試料水分率に依存して競合することによって実現される自由エネルギー最小の分子集合体である。

(3) これら各相においての上述2種の相互作用エネルギーの均衡は、コアゲル, ゲルおよびミセル相の順に水和的相互作用を増大させ、逆にこの順で静電的相互作用を減少させることで保たれる。すなわち、ミセル相では水和的相互作用が、コアゲル相では静電的相互作用が優勢に作用する。

以上、界面活性剤分子集合体の相変化における水の役割に関する我々の統一の見解を述べた。界面活性剤分子と水分子との相互作用に我々の研究的を絞ったために、親水部にスポットを当てたところでの議論となった。最後に、界面活性剤分子集合体の昇温時の一連の相転移現象を要約するならば、それは“活性剤親水部の水への段階的溶解現象である”と結論されよう。

*1 この熱処理は -20°C 付近の温度に長時間(約12時間)保った後に、次に $0 \sim -4^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で昇温, 冷却を長時間繰返すという複雑な過程を伴う¹²⁾。

3. 「リン脂質-水」二成分系^{18~23)}

すでに述べたようにリン脂質は生体膜の主成分であるが、中でも親水部がリン酸基とコリン基から構成された一般に PC (phosphatidyl choline) と呼ばれるリン脂質は膜中のリン脂質全重量の $\sim 50\%$ を占める²⁶⁾。

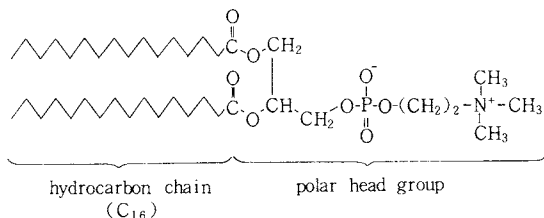


Fig. 3 Molecular formula of L-dipalmitoyl-phosphatidylcholine (DPPC).

この様な理由から PC 脂質を扱った研究報告は極めて多く、これまでにこれに関する多量の情報が蓄積されるに至っている。そこで我々も Fig.3 に示す DPPC (dipalmitoyl phosphatidylcholine) と水の二成分系の研究を開始したが、DSC 測定から得られたこの系の全水分率にわたっての相図を Fig. 4²²⁾に示す。従来の研究からはこの相図に示すように二分子膜結晶 $\rightarrow$ $L\beta'$ ゲルのサブ(T_g)転移^{19~23,27~30)}, $L\beta'$ ゲル $\rightarrow$ $P\beta'$ ゲルの前駆(T_b)転移^{18~20,31~34)}, さらに $P\beta'$ ゲル $\rightarrow$ 液晶の主(T_m)転移の計3種の相転移と4種の相が存在することか明らかにされている。DPPC 分子集合体は基本的には二分子膜を基本とした層状構造を選択するが、超音波照射を施すことで一般にベシクルと呼ばれる球状の閉鎖性二分子膜小胞体が形成される^{35,36)}。

この系の主転移は「界面活性剤-水」系の T_m 転移に対応するが、この転移以上の温度領域では高含水領域に到っても液晶相が存続する。また主転移以下の温度領域には $L\beta'$ および $P\beta'$ の2種のゲル相が存在し、ゲル相内転移である前駆転移が出現することも界面活性剤系には見られない特色である。我々はすでに DPPC 系の前駆転移現象の詳細を報告しているが¹⁹⁾, 話を進めるためにこの転移の特徴を簡単に説明する。

$P\beta'$ ゲル相は冷却によって容易に $L\beta'$ ゲル相に移行するが、この $L\beta'$ ゲル相は冷却操作だけでは低温安定相である二分子膜結晶に移行しない^{21,23,27)}。すなわち、このゲル相は熱処理が施されない限り前駆転移以下の全温度領域でゲル状態を保持した過冷却相として存続する。 $L\beta'$ ゲル相のこの特性は上述した界面活性剤系のゲル相の特性と同様である。従って、この現象を利用することで界面活性剤系と同様に $L\beta'$ ゲル相中の水の集合状態を知ることができる。DSC 測定から得られたゲル相の水融解ピーク (Fig. 5 参照) の詳細は後述するが、Fig. 4 を参照すると $L\beta'$ ゲル相が自由水との二相共存系に到る水分率($\sim 18\%$)と前駆転移が初めて出現する水分率が同一であることが示され

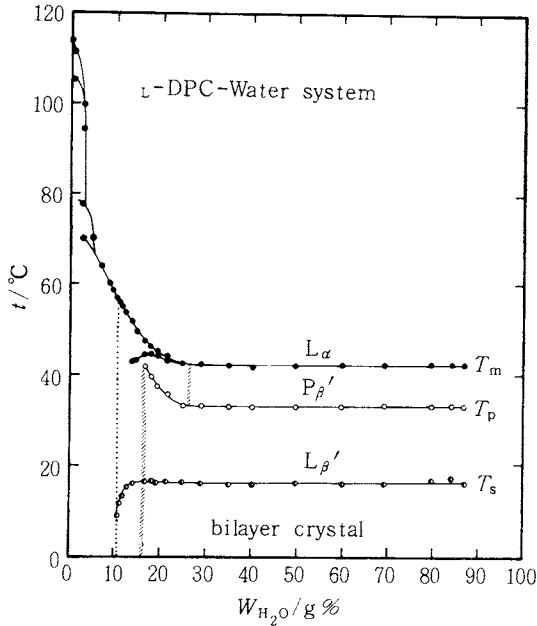


Fig. 4 Phase diagram of the L-DPPC-water system. Details are given in the enlarged phase diagram of Fig. 7.

る。これは界面活性剤系のコアゲル-ゲル相転移の出現条件に一致する。従って、 P_{β}' ゲル相を実現させるための必須条件は L_{β}' ゲル相と共存する自由水の存在であり、前駆転移はコアゲル-ゲル相転移と同様の機構で進行するものと考えられる^{18,19)}。すなわち、前駆転移においては L_{β}' ゲル相と共存する自由水が層間に取り込まれ、この水とDPPC親水部との水和的相互作用が強まることで P_{β}' ゲル相の周期的波型の層状構造³¹⁻³⁴⁾が出現すると考えられる。換言すれば、水和的相互作用が増大することで親水性頭部間の静電的反発（水和反発）も強まり³⁷⁻³⁹⁾、これを和らげる方向での構造変化が要求されるが、DPPC親水部は解離イオンでなくて“両性イオン”から構成されているためにエントロピー的に有利な特異的波型構造を選択せざるを得なかったものと考えられる。この転移においても界面活性剤系と同様にリン脂質分子親水部の静電的相互作用の減少とそれに伴う水和的相互作用の増大が指摘される。

上述したように L_{β}' ゲル相は熱処理を伴った冷却操作によって低温安定相・二分子膜結晶²⁸⁻³⁰⁾に移行する。従って、DPPC系のサブ転移は本質的には結晶-ゲル相転移³⁰⁾であり、界面活性剤系のコアゲル-ゲ

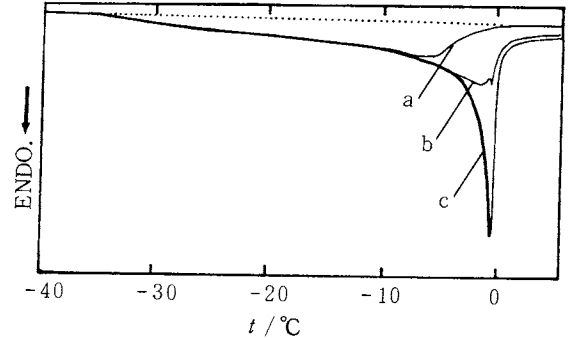


Fig. 5 Three typical kinds of DSC curve due to the melting of frozen waters which appear successively with increasing water content in the L-DPPC-water system: (a) broad ice-melting peak alone ($11 < W_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}\% < 18$), (b) broad ice-melting peak followed by the small sharp one ($18 < W_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}\% < 21$), (c) broad ice-melting peak overlapped by the large sharp one ($W_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}\% > 21$).

ル相転移に対応する。ここで我々の興味の対象となることは、サブ転移においてもコアゲル-ゲル相転移と同様の“層外自由水”-“層間束縛水”という水の構造変化が起きるのかということである。換言すれば、すでに述べたように前駆転移でも自由水→層間水の構造変化が起きているのに、さらにサブ転移においても同様の水の構造変化が起きるのかということである。そこで、興味の対象をここに絞って以下、記述する²¹⁻²³⁾。

まず、 L_{β}' ゲル相と二分子膜結晶相での水の集合状態の相違を明らかにするために、すでに上述した過冷却 L_{β}' ゲルの水融解ピークをFig. 5に示す。この図には水分率の異なる3種試料の代表的な水融解ピークを示すが、このゲル相に存在する水は以下のように分類される：

(a) 相図 (Fig. 4 参照) に示す水分率11 g%以下まで加えられた水は -150°C までの冷却によっても結晶化しない、すなわち不凍結水として存在する。この水は層間に取り込まれDPPC分子親水部に強く結合した束縛水 (tightly bound water) として存在する。

(b) 水分率11 g%を越えて加えられた水はFig. 5に示す水分率に依存する水融解ピークを示し、すなわち凍結水として存在する。まず水分率18 g%まで加えられた水は曲線aに示す -35°C から始まるかなり幅広のピーク形状を示す。界面活性剤系の -16°C から始まる幅広水融解ピークに比べて、この系のそれに相当

するピークはそれよりもさらにブロードである。界面活性剤分子が $\oplus$, $\ominus$ イオンから構成された1組の親水部に有するのに対して, DPPC分子はFig. 3に示すように両性イオンから構成された親水部とさらに水素結合をつくる官能基, カルボニル基を2個有するためにこの系での水の結合様式は多様化すると考えられる。従って, これが原因して, DPPC系では集合状態の異なる複数の構造水の存在を示すかなり幅広の水融解ピークが出現したと考えられる。この層間構造水は上述の不凍結水よりも弱く親水部に結合した水 (loosely bound water) として存在すると考えられるが, この水は水分率 $\sim 18\%$ で最大量に達する。

(c) 水分率 18% を越えて加えられた水は曲線bに示す 0°C 付近での先鋭な水融解ピークをもたらす。上述したように前駆転移ピークもこの水分率で初めて出現する。水分率の増加に伴いこの水融解ピークは生長し, 曲線cに示すように幅広い水融解ピークとの分離は不可能になる。従って, 水分率 18% 以上ではDPPC 1分子に対して(a)で述べた5分子の強い結合水と(b)で述べた4分子の弱い結合水とから構成された層間水を最大量取り込んだ $L\beta'$ ゲル相がバルク自由水と共存することになる。

すでに述べたように, $L\beta'$ ゲル相に低温熱処理を施すと 17°C 以下の低温領域に二分子結晶が出現する (Fig. 4 参照)。この低温安定相の示す水融解ピークの形状ならびに出現水分率は Fig. 5 に示す $L\beta'$ ゲル相の水融解ピークと大略的には同じである。すなわち, 上述した(a)~(c)に従い, 水分率の増大に伴って強い結合水, 弱い結合水, さらに自由水の集合状態が異なる水が逐次出現する。この現象は, サブ転移が水の構造変化を伴わないのかという疑問を投げ掛ける。そこで, Fig. 6 に示す -20°C 以上の温度領域での水分率の異なる一連の水融解ピークを参照することで, $L\beta'$ ゲル (A) と二分子膜結晶相 (B) 間での弱い束縛水に由来する低温部の幅広のピークおよび自由水に由来する 0°C での先鋭なピークを詳細に比較する。まず, 両相の先鋭ピークを比較すると, 試料の水分率が同一であるときはこのピークの面積も等しいという結果が得られる。この結果は, サブ転移においては我々が予想した層外自由水-層間構造水という水の構造変化が起きていないことを示唆する。次に, 両相の幅広ピークを比較すると, 1点に関してのみ相違点が明らかにされる。すなわち, 二分子膜結晶でのこのピークは $-6 \sim$

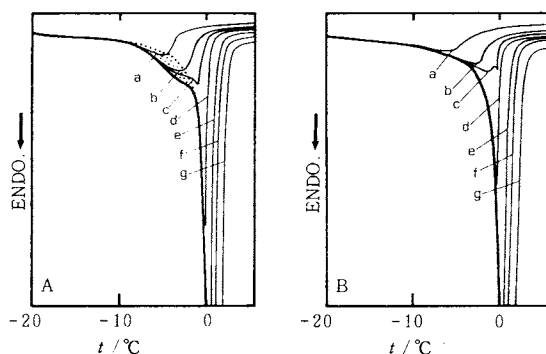


Fig. 6 Variation of ice-melting peak with the increase in water content for (A) nonannealed ($L\beta'$ gel phase) and (B) annealed (bilayer crystal phase) samples in the L-DPPC-water system. Water content, $W_{\text{H}_2\text{O}}$ (g%): (a) 16.7; (b) 18.4; (c) 19.2; (d) 21.4; (e) 24.9; (f) 29.1; (g) 35.0. Dotted area corresponds to the more loosely bound water.

2°C の温度領域に“ショルダー”(ドット記号で示す)を示し, この結果は, $L\beta'$ ゲル相の示す幅広い水融解ピークが 0°C に位置する境界線に向けて全体的に押されたという様相を呈する。

この現象は, $L\beta'$ ゲル相では“弱い結合水”として存在していた水の一部が自由度のより大きい方向へと集合状態を変化させて“さらに弱い結合水 (more loosely bound water)”として二分子結晶相では存在することを示す。すなわち, サブ転移現象を $L\beta'$ ゲル $\rightarrow$ 二分子結晶相の冷却方向での相変化過程から眺めると, $L\beta'$ ゲル相において弱い結合水として存在していた水分子は, 二分子結晶相においてはDPPC分子の親水部位の束縛からある程度は解放されるが, 自由水として振舞うほどの自由度を与えられないことが示唆される。すでに述べたようにDPPC分子は複数の親水部位を有する。従って, これに対応する複数の水との結合様式が存在することになるが, 実際にはこれらが互いに影響し合った水和の相互作用が層間には作用していると考えられる。この様な多様性を含んだ結合によってDPPC親水部位に束縛された水分子は, 冷却によるDPPC二分子膜の構造変化($L\beta'$ ゲル $\rightarrow$ 二分子結晶)に伴って親水部位と的一方の結合を切られたとしても, 残存する他方の結合によって依然として束縛されるであろう。その結果, 自由水に到るほどの自由度は与えられず, これが二分子結晶の 0°C よりも低温側での肩

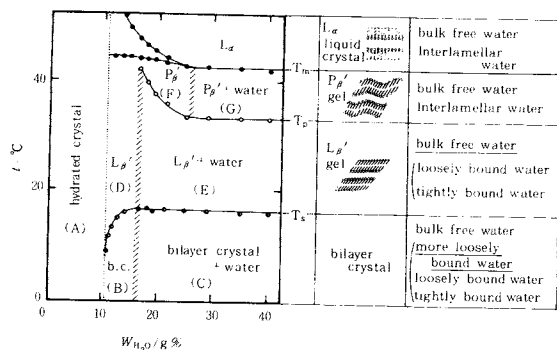


Fig. 7 Enlarged phase diagram of the L-DPPC-water system at temperatures below 50°C and a water content below 40 g%. A list of classifications of the water structure at each phase is also presented on the right-hand side of this phase diagram. The water content shown by the dotted and hatched lines indicates the initial water content, at which the new types of water structure appear for the first time. Furthermore, with the aid of these lines and the transition temperature curves, the phase diagram at temperatures below the main-transition (T_m) can be divided into seven categories: A, B, C, D, E, F and G.

ピーク(ショルダー)をもたらずと考えられる。また、 $L\beta'$ ゲル→二分子結晶の相変化を結晶性を高める方向での構造変化として捉えるならば、二分子膜の内部に位置する水素結合性親水部位(カルボニル基)と相互作用を持つ水分子が、たとえそれからの束縛を解かれたとしても³⁰⁾、結晶相の分子間の間隙をぬってどの様にして層外にたどり着くのが問題となる。これは脂質分子の配列変化との協力現象で行われよう。また、これには時間的問題が係わるであろう。この様な状況下において、最終的には、“弱い結合水”からさらに“一層弱い結合水”への水の構造変化が観察されることになり、昇温方向ではこれとは逆の水の構造変化が起きることになる。

以上の議論に基づいて、DPPC系の40 g%以下の水分率でしかも50 °C以下の温度の領域の拡大相図ならびに各相での水の集合状態を一括して Fig. 7に示す²²⁾。この図を基にして、この系の一連の相転移現象を昇温方向から眺めると、界面活性剤系と同様に、相転移の度ごとに荷電間の静電的相互作用の減少とそれに伴う水和的相互作用の増大を段階的に重ねてゆくこ

とがわかる。この段階的变化は、サブ転移での more loosely bound water → loosely bound water, さらに前駆転移での bulk free water → interlamellar water という水の構造変化に反映される。DPPC分子の親水部は両性イオンから構成されていること、およびカルボニル基の水素結合形成性の官能基を有することが関係して、層間にはこれら親水部位との多様性結合を有する構造水が介在する。そのために、界面活性剤系とは異なる幅広い水の役割が発現され、相変化に対する水の役割も多様化することが理解される。

4. おわりに

我々の一連の「両親媒性物質-水」系の研究の中から、分子集合体発現に対する水の役割に焦点を絞って書かせていただいた。10年の年月を重ねる内に少しずつではあるが、本課題の全容が見渡せるようになり、それをここに紹介する機会が得られたことは本当にうれしい。熱測定編集委員の方々に厚くお礼を申し上げたい。また、我々の一連の研究に多数の御助言、御協力下さった横浜国立大学・篠田耕三教授、九州大学・国武豊喜教授、京都大学・竹中亨教授および梅村純三博士、大阪大学・京極好正教授および小林祐次博士、京都大学・砂本順三教授、花王株式会社・辻井薫博士に深く感謝する次第です。

文 献

- 1) B. Lindman, "Surfactant" (Th. F. Tardros, ed), Academic Press (1984), Chap. 4, p. 83.
- 2) D. H. Everett, "Basic Principle of Colloid Science". The Royal Society of Chemistry (1988), p. 153.
- 3) 上平 恒, 逢坂 昭, "生体系の水", 講談社サイエンスフィック (1989).
- 4) M. Kodama, M. Kuwabara and S. Seki, *Thermochim. Acta* **50**, 81 (1981).
- 5) M. Kodama, M. Kuwabara and S. Seki, "Proceedings of the 7th ICTA (Thermal Analysis)", Vol. 2, Hayden, New York (1982), p. 822.
- 6) M. Kodama and S. Seki, *Progr. Colloid and Polymer Sci.* **68**, 158 (1983).
- 7) 児玉美智子, 関 集三, 表面 **22**, 61 (1984).
- 8) 児玉美智子, 関 集三, 熱測定 **11**, 104 (1984).
- 9) T. Kawai, J. Umemura, T. Takenaka, M. Kodama and S. Seki, *J. Colloid Interface Sci.*

- 103, 56 (1985).
- 10) J. Umemura, T. Kawai, T. Takenaka, M. Kodama and S. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **112**, 293 (1985).
 - 11) T. Kawai, J. Umemura, T. Takenaka, M. Kodama and S. Seki, *Langmuir* **7**, 739 (1986).
 - 12) M. Kodama and S. Seki, *J. Colloid Interface Sci.* **117**, 485 (1987).
 - 13) T. Fujiwara, Y. Kobayashi, Y. Kyogoku, M. Kuwabara, M. Kodama and S. Seki, *J. Colloid Interface Sci.* **127**, 26 (1989).
 - 14) M. Kodama, K. Tsujii and S. Seki, *J. Phys. Chem.* **94**, 815 (1990).
 - 15) M. Kodama, T. Kunitake and S. Seki, *J. Phys. Chem.* **94**, 1550 (1990).
 - 16) M. Kodama and S. Seki, *Adv. in Colloid Interface Sci.* **35**, 1 (1991).
 - 17) M. Kodama, M. Kuwabara and S. Seki, *Biochim. Biophys. Acta* **689**, 569 (1982).
 - 18) M. Kodama, Y. Ogawa, M. Kuwabara and S. Seki, "Ions Molecules in Solution, Studies in Physical and Theoretical Chemistry", Vol. 27, Elsevier, Amsterdam/New York (1983) p. 449.
 - 19) 児玉美智子, 関 集三, 熱測定法の進歩, Vol. 2, 1 (1984)
 - 20) M. Kodama, Y. Hashigami and S. Seki, *Biochim. Biophys. Acta* **814**, 300 (1985).
 - 21) M. Kodama, Y. Hashigami and S. Seki, *Thermochim. Acta* **88**, 217 (1985).
 - 22) M. Kodama, *Thermochim. Acta* **109**, 81 (1986).
 - 23) M. Kodama, Y. Hashigami and S. Seki, *J. Colloid Interface Sci.* **117**, 497 (1987).
 - 24) P. A. Winsor, "Liquid Crystals and Plastic Crystals" (G. W. Gray and P. A. Winsor, eds.), Halsted Press (1974) p. 199.
 - 25) J. M. Vincent and A. Skoulios, *Acta Crystallogr.* **20**, 32 (1966).
 - 26) R. Harrison and G. G. Lunt, "Biological Membranes", Blackie, Glasgow and London (1980), Chap. 5, p. 62.
 - 27) S. C. Chen, J. M. Sturtevant and B. J. Gaffeny, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **77**, 5060 (1980).
 - 28) H. H. Fuldner, *Biochemistry* **20**, 5707 (1981).
 - 29) M. J. Ruocco and G. G. Shipley, *Biochim. Biophys. Acta* **684**, 59 (1982).
 - 30) D. G. Cameron and H. H. Mantsch, *Biophys. J.* **38**, 175 (1982).
 - 31) A. Tardieu, V. Luzzati and F. C. Reman, *J. Mol. Biol.* **75**, 711 (1973).
 - 32) M. J. Janiak, D. M. Small and G. G. Shipley, *Biochemistry* **15**, 4575 (1976).
 - 33) Y. Inoko and T. Mitsui, *J. Phys. Soc. Japn.* **44**, 1919 (1978).
 - 34) S. Doniach, *J. Chem. Phys.* **70**, 4587 (1979).
 - 35) 野島庄七, 砂本順三, 井上圭三, "リボソーム", 南江堂 (1988) p. 21.
 - 36) 児玉美智子, 油化学 **39**, 530 (1990).
 - 37) V. A. Parsegian, N. Fuller and R. P. Rand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **72**, 2750 (1979).
 - 38) L. J. Lis, M. McAlister, N. Fuller, R. P. Rand and V. A. Parsegian, *Biophys. J.* **37**, 657 (1982).
 - 39) L. Guldbrand, B. Jonsson and H. Wennerström, *J. Colloid Interface Sci.* **89**, 532 (1982).

要 旨

典型的な両親媒性物質である界面活性剤およびリン脂質の分子集合体形成に対する水の役割が熱測定から検討した。これらの両親媒性分子は温度の上昇によって結晶性水和物固体から液晶およびミセル溶液相へと集合状態を変化させるが、これは同時に共存する水の集合状態変化をも伴う。この現象は昇温方向で相転移が起きる度毎に集合状態の異なる構造化された水が誕生するという結果に反映される。従って、両親媒性分子集合体の相転移現象はこの分子の親水部の水への段階的な溶解過程と見なされる。本論文においては、両親媒性分子の親水部を構成する $\oplus$, $\ominus$ イオン間の静電的相互作用とこれらイオンと水分子との水和的相互作用に着目することで分子集合体形成を議論する。