## ATR-IR 測定による脂質ナノチューブ内の水構造の観測

(<sup>1</sup>東大院新領域、<sup>2</sup>科技団 CREST、<sup>3</sup>産総研界面ナノ研セ) ○由井宏治<sup>12</sup>、郭彦麗<sup>1</sup>、澤田嗣郎<sup>12</sup>、楊博<sup>3</sup>、増田光俊<sup>23</sup>、清水敏美<sup>23</sup>

【緒言】近年、脂質分子が自己集合してできる脂質ナノチューブが新しいホスト材料として注目を集めている。このナノチューブの内径は多層カーボンナノチューブと同等であるが、両端が開放している点、内外壁面が親水性である点などがカーボンナノチューブにない特徴である。今回、糖脂質分子(Cardanyl glucoside)が自己集合して作る内径10 nmの脂質ナノチューブに着目し、そのチューブ状ナノ空間内の水の微視的構造を検討した。チューブ内の水の情報を抽出するために自然乾燥、真空乾燥、凍結乾燥によって、段階的に脂質ナノチューブから水を取り除きながらATR-IR 測定し、その差分スペクトルを考察した。また同じスケールのナノ空間を有するAOT 逆ミセル内の水の構造との違いを比較・検討した。

【実験】糖脂質分子である Cardanyl glucoside の混合物 (図1(a)) 5 mg をいれた水 200 ml を、100 度で加熱・分散させ、その水溶液を室温で冷却すると、脂質分子の自己集合によって図1(b)に示すよう な脂質ナノチューブが生成する。このとき糖脂質分子は親水性の糖を外側に向けてアルキル鎖を内側に 畳み込んだ指組型の2分子膜構造をとり、これが3—4層積み重なってナノチューブの壁面を構成する。 そのため、ナノチューブの内外表面は糖が覆い、親水性となる。この脂質ナノチューブの水溶液 50  $\mu$ l を ATR-IR プリズム (PIKE MIRacle) 上に滴下し、いったん自然乾燥させ、脂質ナノチューブをプリズム 表面に固着させたものに、水を2 $\mu$ l 滴下し、自然乾燥していく様子を室温(298 K) で IR 測定した(日本分光 NR-680)。このとき水の微視的環境を鋭敏に反映する OH 伸縮振動領域の変化に着目した。この状態からさらに真空乾燥させ、さらに水を除去して IR 測定した。参照に-80 °C、〜1 Pa で3日間凍結乾燥させた脂質ナノチューブの IR も併せて測定した。

【結果と考察】図2に(a)水滴下直後、(b)30分の自然乾燥後とさらに90分真空乾燥したものとの比

較、(c)凍結乾燥したものの IR スペクトルを示す。通常 のバルク水は 3380 cm<sup>-1</sup>にピークをもち、3250 cm<sup>-1</sup>にショ ルダーを持つブロードなスペクトルとして観測される。 自然乾燥開始後 3-4 分で急速にバルク水由来のピークが 減少し、糖脂質分子の糖由来の非結合 OH 伸縮振動(3550 cm<sup>-1</sup>)のシャープなピークが観測されはじめ、およそ 30 分でスペクトルに変化がみられなくなった(図2、b)。 自然乾燥したナノチューブに現れるもうひとつの 3250 cm<sup>-1</sup>のややブロードなピークは自然乾燥では除去できな かった水分子と糖由来の結合 OH 伸縮振動の両方の寄与が あると考えられる。自然乾燥では除去できない水として、 チューブ表面の結合水やナノチューブ内に閉じこめられ た水が考えられる。この水を取り除き、差分スペクトル を取ることで、これらの水の微視的構造が考察できると 考えられる。そこで次にこのサンプルを ATR プリズムセ ルごと密閉し、真空乾燥させた。その結果、糖脂質分子 由来の非結合 OH 伸縮振動(3550 cm<sup>-1</sup>)、および 3000 cm<sup>-1</sup>



図1 糖脂質分子の分子構造式(a)と 脂質ナノチューブの構造(b, TEM 像)

以下に見られるアルキル鎖由来のピーク強度には大きな変化は観測されなかったが、3250 cm<sup>-1</sup>付近のバンド強度の減少が観測された。このことは真空乾燥によって、水がさらに除去された結果であると考え

られる。このとき糖分子のOH基に水素結合した水分子が 除去されたと考えると、糖分子由来の非結合のOH伸縮振 動の強度が増加することが期待されるが、真空乾燥によ ってもほとんど差が見られなかったことから、結合水は ほとんどが糖分子に強く吸着し残った状態で、取り除か れたのは主としてチューブ内空間の水分子と考えられる。 さらに強力に水を除去できるフリーズドライ法によって 調整したナノチューブのIR測定も試みたが、サンプルを ATR セルに載せる際に空気に触れると、すぐに吸湿し、自 然乾燥したものと大差が見られなかった。

次にバルク水、自然乾燥中によって取り除かれた水、 ナノチューブ内の水の構造を比較するため、差分スペク トルを検討した(図3)。(a)はバルク水、(b)は水を滴下 した直後と自然乾燥終了時の差分スペクトル、(c)は自然 乾燥終了時と真空乾燥終了時の差分スペクトルを示す。 自然乾燥時に飛んだ水は3380 cm<sup>-1</sup>にピークを持つことか ら、主にナノチューブを取り囲むバルク水に由来すると 考えられる。興味深いのは、真空乾燥によってとんだチ ューブ内の水のIRスペクトルでバルク水とは異なり3250 cm<sup>-1</sup>にピーク、3380 cm<sup>-1</sup>、3200 cm<sup>-1</sup>にショルダー構造を もつことが分かった。このスペクトルは真空乾燥によっ て初めて取り除かれる水の微視的構造を反映しており、 バルク水に比べて低振動にシフトしていることから、水 素結合の増強した水の構造が、割合的にバルク水に比べ てチューブ内空間に発達していると考えられる。さらに 興味深いのは3200 cm<sup>-1</sup>にみられるショルダー構造で、こ れは水素結合的により強く束縛された水分子がチューブ 内に存在することを示唆していると考えられる。同じス ケールを持つ閉空間である AOT 逆ミセル中の水構造の IR による研究結果と比較すると、今回得られた結果とは逆 に、AOT 分子の負電荷とその対イオンによってむしろ水構 造が破壊されていることが示唆されている[2]。一般的に このような界面やナノ空間など不均一な空間では水は氷 状構造を発達できず、一般にバルク水よりも水素結合が 壊れる傾向にあるが、このような電荷をもたない、糖分 子からなる親水性の壁面に囲まれたナノ空間では水は水 素結合をより発達させて存在していることが示唆された。 (参照文献) [1] G. John, et al. Adv. Mater. 13, 715 (2001), [2] G. W. Zhou, et al. Langmuir 18, 4566 (2002)

