

疎水性相互作用はどこまで到達するか？

羽藤 正勝

茨城県つくば市東1-1、物質工学工業技術研究所

e-mail: mhato@nimc.go.jp

1. 始めに

水中にある疎水性化合物間に働く強い引力を意味する、“疎水性相互作用”あるいは“疎水性効果”は、蛋白質の構造形成、ミセル形成、リセプター／リガンド相互作用等様々な現象に深く関わっている。これまでの炭化水素／水系の研究から“疎水性相互作用”の強さは、炭化水素／水の接触面積に比例し、その比例係数は 10.5kJ/mol nm^2 であることがわかっている。しかし、“疎水性相互作用”が一体どのくらいの距離から働く力であるか？また、どんな距離依存性を示すのか？という疑問には現在明確な答えは出されていない。[1,2]

実験的にはこれまで、一对の分子間の“疎水性相互作用”を直接測定することの困難さから、SFA(surface Forces Apparatus)を用いて、水中での疎水性表面(約 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$)間の表面力測定を中心に議論が進められてきた。これらの測定から、疎水性表面／水間の大きな界面張力あるいは先の比例係数の値、 10.5kJ/mol nm^2 から予測されるだけの大きな引力が観察されている。しかし、その到達距離に関しては、実験毎に 10nm から数 100nm という長距離にわたってひどくばらついた結果を与え、甚だしい混乱状況にある。マクロな表面間で測定された長距離引力と“疎水性相互作用”との関係やメカニズム等ははっきりしたことはほとんどわかっていない。[3]

2. 疎水性の制御された表面間の引力 [3]

最近、疎水性(水との接触角や水との界面張力から定義する)の制御され、且つ表面力を測り得るだけの平坦さを備えた表面を作る事が可能になり、引力の強さ、到達距離と疎水性の関連が明らかになった(図1参照)。これから、以下の結果が得られた。

1) 水中の疎水性表面間にしばしば観測される“引力”には、少なくとも表面の疎水性に対する依存性が全く異なる二つの引力成分からなっている。

2) $10\text{nm} - 20\text{nm}$ 以上の遠距離域の引力は“疎水性相互作用”とは直接関係しない力である。

3) $10\text{nm} - 20\text{nm}$ 以下の近距離域には、van der Waals力だけでは説明出来ない極めて急激に増大する引力が観測される。この近距離域の大きな引力は、疎水面／水界面の大きな界面張力によって支配されており、“疎水性相互作用”を反映した(あるいは“疎水性相互作用”を含んだ)力である。

4) マクロな疎水性表面間に働く“疎水性相互作用”は高々 $15\text{nm} - 20\text{nm}$ である。

3. まとめ

以上の結果は、マクロな表面間で測定された長距離引力は、距離によって異なるメカニズムが働いている事を強く示唆している。これまで、この点を明確に意識しないままに、長距離引力の様々な説明が試みられているがいずれも満足のゆく説明になっていないのも当然と言えよう。[4-12] 我々は、オーストラリア国立大学、ストックホルムのYKIグループ等と共同し、マクロな表面間で測定された“疎水性相互作用”を近距離域と遠距離域に分けて説明する事を試みを開始している。

最も興味のある近距離域の強い引力の正確な距離依存性は、近距離域の引力による表面の変形、測定系の不安定性による両表面のジャンプインコンタクト等のため現状では測定が困難である。装置の改良を含めた検討が必要である。

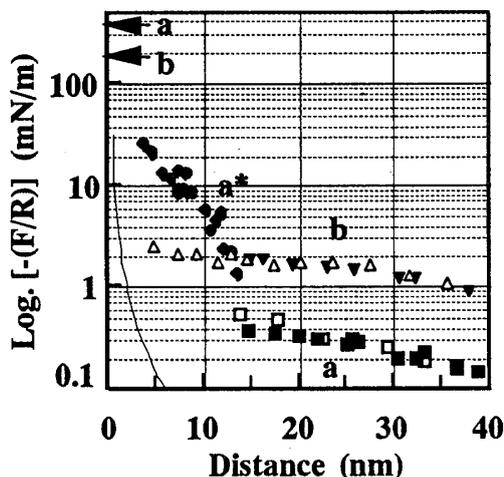


図1 疎水性の制御された表面間に水中で働く引力の距離依存性

F: 表面力、 R: 表面の曲率半径、 上に行くほど引力が強くなる。

曲線a,a': 水の接触角96度、水との界面張力40mN/mの疎水性の大きい表面間に働く引力。

曲線b : 水の接触角82度、水との界面張力20mN/mの疎水性の小さい表面間に働く引力。

表面間距離(D)>10nm - 20nmの遠距離域では、疎水性の弱いb表面間に働く引力が疎水性の強いa,a'表面よりも強く、また遠方から観測される (aは60 nmから、 bは90 nmから)。

一方、近距離域 (D<10 - 20 nm) では、遠距離域で観測された引力より1-3桁も大きく、且つ距離の減少とともに急激に大きくなる引力が働く(a'部分)。b表面では5nm以下にならないと近距離域の大きな引力が働かず、a表面間に比較し引力は小さくなる。このように近距離域では、遠距離域で見られた力の大小 関係等は逆転し、疎水性の強い表面間にずっと強い引力が働くようになる。表面間距離ゼロ (D=0: 縦軸にa、 bの矢印で示した強さで 両表面が接着している) では引力は丁度界面張力と等しくなる。

4. 文献

1. C. Tanford, The Hydrophobic Effect (John Wiley & Sons: New York, 1980).
2. F. Franks, Faraday Symp. Chem. Soc. 17, 7 (1982).
3. M. Hato, J. Phys. Chem. 100, 18530 (1996). (及び引用文献)
4. J. C. Eriksson, S. Ljunggren, and P. M. Claesson, J.Chem.Soc. Faraday Trans. 2. 85, 163 (1989).
5. R. Podgornik, J. Chem. Phys. 91, 5840 (1989).
6. P. Attard, J. Phys. Chem. 93, 6441 (1989).
7. V. V. Yaminsky, V. S. Yushchenko, E. A. Amelina, and E. D. Shchukin, J. Colloid Interface Sci. 96, 301 (1983).
8. E. Ruckenstein, and N. Churaev, J. Colloid Interface Sci. 147, 535 (1991).
9. S. J. Miklavic, D. Y. C. Chan, L. R. White, and T. W. Healy, J.Phys.Chem. 98, 9022 (1994).
10. V. V. Yaminsky, and B. W. Ninham, Langmuir, 1993, 9, 3618.
11. V. V. Yaminsky, B. W. Ninham, H. K. Christenson, and R. M. Pashley, Langmuir 12, 1936 (1996).
12. J. K. Christenson, and V. V. Yaminsky, Colloids Surf. A. (in press 1998).