

3C13

中性子散乱および EPSR 法から見たヘキサフルオロイソプロパノール - 水二成分溶液の不均一性

(福岡大理¹, ラザフォード・アップルトン研², ロンドン大³)

山口 敏男¹, 吉田 亨次¹, Bowron Daniel², Finney John³

【序】我々は、これまで種々の有機溶媒 水二成分溶液、特に、アルコール - 水系について溶媒構造の組成依存性を調べた結果、物理化学諸量に異常性が見られる組成で溶媒クラスターの構造転移（不均一性が最大になる）が起こることを明らかにしてきた。中でもヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)はタンパク質の α -ヘリックス構造形成を著しく促進させる働きがあり、HFIP - 水二成分溶液の不均一性が深く関わっていると考えられる。すでに、この系について広角 X 線回折、小角中性子散乱、NMR、マスペクトル測定により不均一性の存在を報告したが、詳細な構造については明らかになっていない[1]。本研究では、HFIP 水二成分系に対して、H/D 同位体置換中性子回折法と Empirical Potential Structure Refinement(EPSR)法を適用し、HFIP-HFIP、HFIP-水、水 水相互作用について 3次元構造を可視化して、HFIP-水二成分溶液の不均一性を明らかにした。また、タンパク質の α -ヘリックス構造形成に関わる溶媒環境の役割について考察した。

【実験】同位体置換中性子回折実験：H/D同位体置換試料として、(1) $(CF_3)_2CDOD-D_2O$, (2) $(CF_3)_2CHOD-D_2O$, (3) $(CF_3)_2CMOD-D_2O$, (4) $(CF_3)_2CDOM-M_2O$, (5) $(CF_3)_2CDOH-H_2O$, (6) $(CF_3)_2CMOM-M_2O$, (7) $(CF_3)_2CHOH-H_2O$ (MはH:D=1:1 混合物を示す)の7種類を1組として、HFIPモル分率 0.1, 0.2, 0.4 の溶液を調製した。中性子回折測定は、ラザフォード・アップルトン研究所のパルス中性子実験施設 (ISIS) SANDALS分光器で行った。各試料溶液は、Ti/Zr ゼロ合金 (散乱長ゼロ) からなる平板セル (35 mm x 35 mm, 試料厚 1~2 mm) に封入した。吸収・多重散乱補正を行った後、バナジウム板の散乱強度を用いて絶対単位 (barn) に規格化した。EPSR計算：モンテカルロ (MC) シミュレーションは、HFIPモル分率 0.1, 0.2, 0.4 の系について、それぞれHFIP：水分子数がそれぞれ 19:164, 37:146, 73:109で行った。箱のサイズはそれぞれ 19.93, 21.85, 25.98 Åである。初めに用いる二体ポテンシャルは、水についてはSPC/Eを、HFIPではab initio計算から得られた[2]。まず、平衡に達したMC計算から平均力ポテンシャル

$$\varphi_{\alpha\beta}(r) = -kT \ln(g_{\alpha\beta}(r)) \quad (1)$$

を求めた。次に、中性子回折実験から得られた部分構造因子 $g_{\alpha\beta}^D(r)$ を用いて、二体ポテンシャル $U_{\alpha\beta}^O(r)$ を次式により修正して新しい $U_{\alpha\beta}^N(r)$ を得てMC計算を行い、実験値と計算値が一致するまで繰り返した。

$$U_{\alpha\beta}^N(r) = U_{\alpha\beta}^O(r) + (\varphi_{\alpha\beta}^D(r) - \varphi_{\alpha\beta}(r)) = U_{\alpha\beta}^O(r) + kT \ln \left(\frac{g_{\alpha\beta}(r)}{g_{\alpha\beta}^D(r)} \right) \quad (2)$$

そして系中のすべて 36 種類の部分二体分布関数を得た。

【結果および考察】各組成について、7種類のH/D同位体置換試料の測定から得られた構造因子を用いて、9種類の部分構造因子 g_{HH} , g_{HX} , g_{XX} (Xは置換していない全ての原子)を導出した。これらの値を元にEPSR計算を行い、実験値をよく再現する結果が得られた。EPSR計算結果を元に、HFIP-水二成分溶液の水-水相互作用およびHFIP-HFIP相互作用の3次元構造を各HFIPモル分率についてそれぞれ図1aとbに示す。図1aからわかるように、HFIPモル分率0.1では水の四面体類似構造が発達しているが、HFIPモル分率の増加とともに崩壊していき、モル分率0.4では第一配位殻のみが残っている。一方、図1bから、HFIPモル分率0.2付近で構造転移があることがわかる。0.4ではHFIPの水酸基側に隣接するHFIP分子との水素結合の成長が見られるが、 CF_3 側にもHFIPが存在しており、単純な鎖状構造をとらない。モル分率0.1ではHFIP分子の CF_3 基周りにも隣接するHFIP分子が存在していることからミセル様クラスターが存在することを示している。これらの構造から、HFIP-水二成分溶液ではモル分率0.1付近で構造転移が置き、不均一性が最大になることがわかる。本研究結果からタンパク質のアルコール誘起ヘリックス構造形成の機構について考察する。

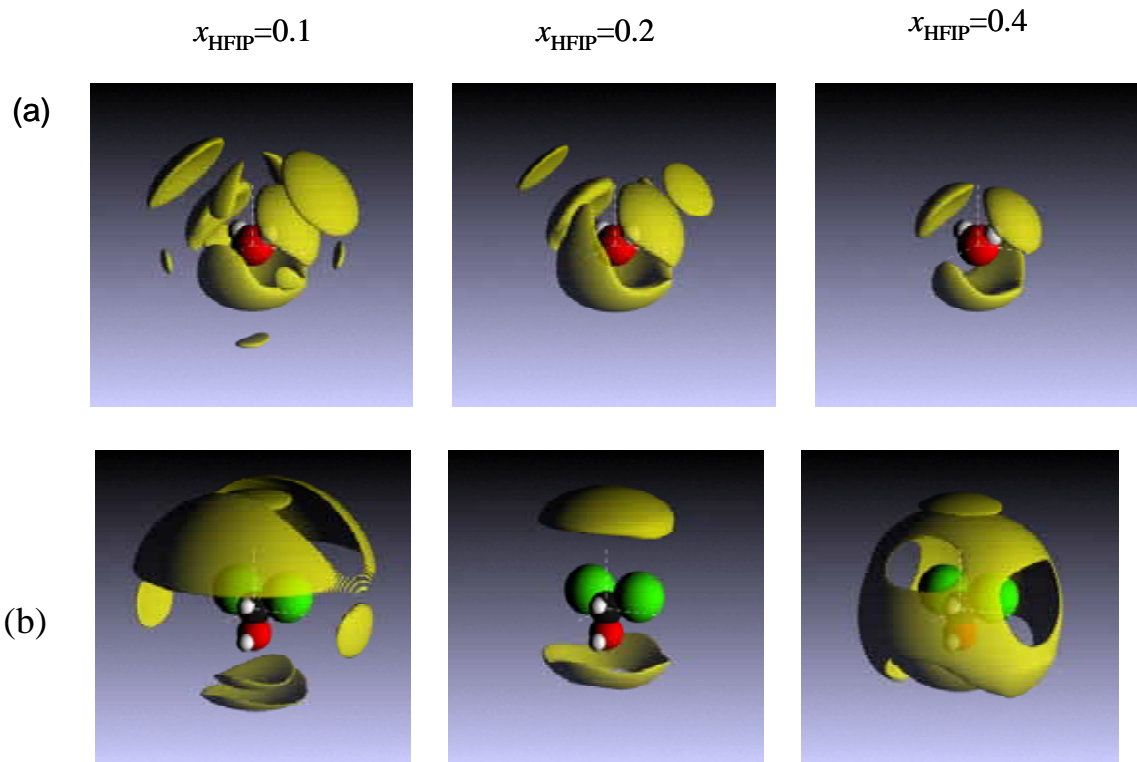


Fig. 1. The spatial distribution functions of HFIP-water binary solutions at HFIP mole fractions 0.1, 0.2, and 0.4. The lobes around a central molecule represent space-averaged distribution of the corresponding surrounding molecules. (a) Water around a central water molecule (up to 7 Å), (b) HFIP around a central HFIP molecule (up to 9 Å).

文献

- [1] K. Yoshida, et al. *J. Chem. Phys.*, **119**, 6132 (2003).
- [2] M. Fiornoi, et al. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10967 (2001).