

1Pa104

中性とイオン性ミセル中での溶媒和ダイナミクスに対する圧力効果

(¹京大院理, ²京大低温物質科学研究セ) ○馬殿 直樹¹, 梶本 興亜¹, 原 公彦²

【序論】 生体反応をふくむ多くの化学反応において、溶媒は重要な役割を果たしている。蛍光プローブ分子の動的ストークスシフトに基づく溶媒和ダイナミクス測定は、このような溶媒効果を調べる有力な手法のひとつであり、高時間分解能レーザーをもちいることで、溶液内高速反応ダイナミクスの詳細を明らかにすることができる。これまでの数多くの測定から、アルコールや水のような均一溶媒中では、溶媒和は1ps以内に完了するが、ミセル（逆ミセル）水溶液、蛋白質水溶液等の不均一溶媒中では（1）均一溶媒系より、2～4桁おそい緩和時間（数100ps～数10ns）を示す、および、（2）2つの緩和時間（ τ_1 : psオーダー, τ_2 : nsオーダー）をもつことがわかっている。

これら遅い二つの緩和時間の起源は何なのだろうか。これまで不均一溶媒系での誘電緩和測定でも同様に二つの遅い緩和時間が得られており、それらは異なる状態にある水、自由水（free water：大分子に水素結合していないが、並進運動が制限されている水分子）と束縛水（bound water：大分子に水素結合している水分子）との間の平衡に由来するとされている。一方、溶媒和ダイナミクス測定では、 τ_1 は束縛水、あるいは大分子と水分子との間の水素結合ダイナミクスに由来することが一般に認識されているが、 τ_2 の由来はいまだに曖昧なままである。

本研究の目的は、この遅い緩和時間 τ_2 の由来を決定することである。そのために我々は、 τ_2 の圧力変化を測定した。また不均一溶媒系としてミセル水溶液をもちいた。ミセルは疎水性核と親水性表面をあわせもつため、蛋白質のもっとも簡単なモデルとなる。

【実験方法】 時間分解蛍光スペクトルは、単一光子計数法によって480～580nmまで10nmごとに各波長で測定した蛍光減衰曲線をログノーマル関数でフィットして作成した。得られたピーク振動数から以下の溶媒和応答関数を導出した[1]。

$$C(t) = \{ \nu_p(t) - \nu_p(\infty) \} / \{ \nu_p(0) - \nu_p(\infty) \}$$

$C(t)$ は溶媒和の進行の度合いを表しており、1のときは溶媒和がまだ始まっておらず、0のとき完了する。この $C(t)$ を2成分指数関数フィットして緩和時間 τ_1 , τ_2 を決定した。

ミセルを形成する界面活性剤には、それぞれ代表的な非イオン性と陰イオン性のものがある、トリトンX-100 (TX100)と硫酸ドデシルナトリウム (SDS)をもちいた。両界面活性剤は、臨界ミセル濃度 (cmc) や会合数の圧力変化[2]が既に測定されている。

蛍光プローブ分子にはクマリン153 (C153)をもちい、その濃度は、ミセル一個にC153最大一個にするために、ミセル濃度の十分の1以下にした。圧力は50MPaごとに最大400MPaまで測定し、温度は17℃に保った。

【結果と考察】 緩和時間 τ_2 の圧力変化は TX100 と SDS とでまったく正反対の挙動を示した。各ミセル溶液での τ_1 , τ_2 の圧力変化を図 1 に示した。TX100 では τ_1 は加圧とともに単調減少したが、 τ_2 は約 100MPa までほとんど変化せずに約 100MPa 以上では減少した。SDS では常圧では τ_1 と τ_2 が明確に区別されたが、約 80MPa 以上ではどちらも類似の値を示した。また τ_2 は加圧に伴って増加した。

まず、 τ_1 と τ_2 の起源としてその時間スケールからみて妥当な遅い過程を考えると、 τ_1 は束縛水、 τ_2 は親水基のダイナミクスとみなされる。

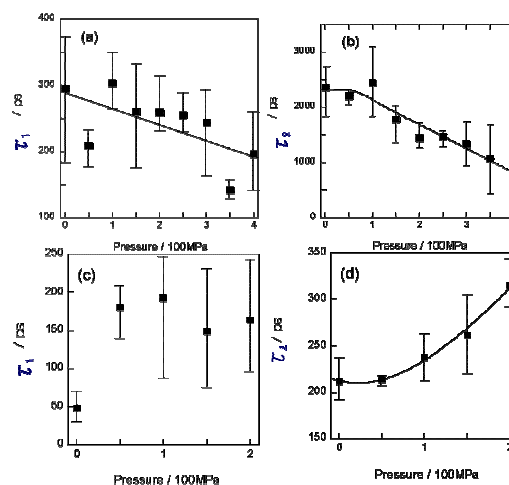


図 1. TX100 の(a) τ_1 (b) τ_2 および、SDS の(c) τ_1 (d) τ_2 の圧力変化

この仮定に基づいてさらに以下の事項を考慮

に入れて考察した。まず、C153 は疎水性であり、またミセル核のような完全に無極性な溶媒中では動的ストークスシフトを示さないため、ミセルの親水基層中にあると考えられる。さらに、イオン性ミセルのシミュレーション[3]から、ミセル内での隣接親水基は二つの水分子からなる架橋構造により構造安定化し、さらに溶媒和には親水基のダイナミクスの寄与がもっとも大きいことが報告されている。すなわち、ミセルの安定化には(a)親水基間での架橋構造の数、(b)架橋構造の水素結合強度が重要である。また、アルコール中でのC153の溶媒和時間は加圧すると増加するが、これは加圧により溶媒の粘度が上昇するためであると考えられている[4]。すなわち、(c)加圧による溶媒の粘度上昇の効果も考慮に入れる必要がある。さらに会合数の圧力変化も重要な要素である。

【結論】 TX100 と SDS とで緩和時間の圧力変化が違うのは中性ミセルとイオン性ミセルで親水基層の厚さが異なることを反映していると判断できた。すなわち TX100 については、常圧でミセル安定化には架橋構造の寄与が大きい、約 100MPa 以上で架橋構造が減少し親水基が動きやすくなり τ_2 が減少する。一方、SDS については、親水基層が薄いため架橋構造の減少の寄与はほとんどなく、むしろ加圧によるバルク水層の粘度上昇の効果により親水基の運動が制限され τ_2 が増加したと結論できた。TX100 の τ_1 が圧力に対して単調減少しているのは、水分子と親水基間の水素結合が加圧により弱まっていることを反映している。SDS は親水基層が薄いため、高圧領域では束縛水が存在できず τ_1 は τ_2 に類似し、どちらも親水基のダイナミクスに対応すると考えられる。

- [1] M. Maroncelli, G. R. Fleming, J. Chem. Phys. 86, 6221 (1987)
- [2] N. Baden, O. Kajimoto, K. Hara, J. Phys. Chem. B 106, 8621 (2002)
- [3] S. Balasubramanian, B. Bagchi, J. Phys. Chem. B 105, 12529 (2001)
- [4] N. Kometani, O. Kajimoto, K. Hara, J. Phys. Chem. A 101, 4916 (1997)