

水/エタノール二成分溶液中の *N*-オクタノイル-*N*-メチルグルカミドミセルの溶媒和構造とダイナミクス

(福岡大理) 内川一孝・吉田亨次・○山口敏男

【序論】

N-オクタノイル-*N*-メチルグルカミド (MEGA-8, Fig.1) は、1982年にHildrethらによって合成された新しいタイプの非イオン性界面活性剤である。MEGA-8は、生体内の細胞膜中に存在する膜タンパクなどをその生理活性を失活させずに取り出すことができる膜タンパク可溶化剤であり、非イオン性にもかかわらず高いCMC(68mM)を持ち、曇点を持たないという特徴をもつ。MEGA-8-水系の研究では、マクロ物性や光散乱の測定が行われ、物理化学的諸量やミセルサイズが明らかにされている。また、MEGA-8ミセルの微視的構造やダイナミクスを分子レベルで明らかにするため分子動力学シミュレーションが行われた。

界面活性剤と溶媒との相互作用をさらに深く理解するためには、水とは異なる溶媒中におけるミセルの状態を調べるのが重要である。本研究では、両親媒性のエタノールと水の混合溶媒を用いた。水/エタノール二成分溶液は、その混合比によって物性を容易に変化させることができるので、化学反応の溶媒として、また最近ではタンパク質の変性剤として注目されている。また、エタノールモル分率 $x_E = 0.2$ 付近を境にして物性が変化することもこれまでの研究から報告されている。本研究では、X線小角散乱および分子動力学シミュレーション (MD) によりMEGA-8水溶液系において、エタノールを添加することによる液体構造の変化がミセル形成や溶媒和にどのような効果を与えるかを考察した。この研究は、将来、タンパク質のアルコール変性の機構を明らかにするためのステップと位置づけられる。

【実験】

小角X線散乱(SAXS) :測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光施設BL-10Cに設置されている酵素回折計で行った。試料は、MEGA-8濃度を0.1, 0.5 mol/kg、エタノールモル分率 $x_E = 0 \sim 0.15$ の溶液を調製した。測定には、マイカ窓つき、厚さ1mmのステンレス製セルを用いた。X線波長は1.488 Åを用いた。

分子動力学シミュレーション(MD): 水モデルにTIP3P、エタノールモデルにOPLS(United Atom)、MEGA-8にAMBER/OPLS(United Atom)を使用した。エタノールについては、結合距離を拘束し、回転の自由度を与えた。クーロン力の計算には、Ewaldを使用した。温度298 K・圧力1 atm一定のNTPアンサンブルで行った。水/MEGA-8(水 5400分子、MEGA-8 49分子、17523粒子)および水/エタノール/MEGA-8(水 3990分子、エタノール 570分子、MEGA-8 49分子、15573粒子、 $x_E = 0.125$)についてRESPA(Reversible reference system propagator algorithm)を使用し、350 ps計算を行い、平衡に達した後に解析を行った。分子動力学計算には、プログラムDL_PROTEIN(Daresbury Laboratory)を使用した。

【結果と考察】

水の酸素原子とMEGA-8親水基部分 (OH基の酸素原子) 間の動径分布関数をFig.2に示す。2.8Å付近には、水との水素結合に帰属されるピークが見られる。また、ピーク強度を比較すると、MEGA-8中心に近づくにつれて、水/MEGA-8系に比べて、水/エタノール/MEGA-8系

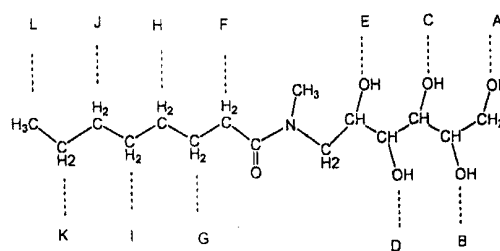


Fig.1. Molecular structure of MEGA-8

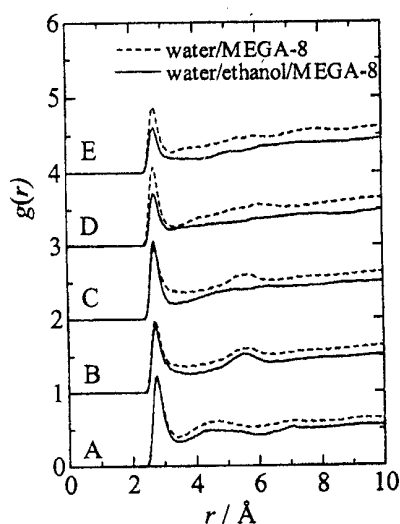


Fig.2. Radial distribution functions of the individual OH (MEGA-8) - water interactions

のほうが小さくなっており、水がミセル内部へ侵入しにくいことがわかる。Fig.3は、水の酸素原子とMEGA-8疎水基部分(メチル基、メチレン基)間の動径分布関数である。水/MEGA-8系と比較すると、水/エタノール/MEGA-8系では、疎水基まわりにほとんど水が存在していないことがわかる。Fig.4は、エタノールのメチル基とMEGA-8の疎水基部分の動径分布関数である。4 ~ 6Åにかけて、なだらかなピークが確認できる。これは、MEGA-8の疎水基まわりに、エタノールが存在していることを示している。これらの結果をまとめると、水分子とエタノール分子は、ミセル内部まで侵入する。疎水性相互作用によりエタノール分子のほうが水に比べるとよりMEGA-8ミセルの中心部まで優先的に侵入することがわかった。

Fig.5は、SAXSおよびMDから得られた慣性半径(R_g)である。流体力学的半径(R_h)は、以前の動的光散乱(DLS)より得られた結果[1]である。エタノールを添加すると $x_E=0.1$ より、SAXSから得られた慣性半径は徐々に減少する。これは、エタノールを添加することにより、MEGA-8ミセルが徐々に破壊されていくことを示している。DLSによる R_h が R_g に比べて大きいのは、ミセル表面の水和した溶媒の効果と考えられる。MDからの R_g の場合、純水中と比べると、 $x_E=0.125$ の方が慣性半径は少し大きくなる。これは、エタノールがミセル中心部の近くまで、侵入することによりミセル自体が大きくなることを示している。MEGA-8ミセル重心からの各溶媒分子の分布を調べてみると、エタノールは、ミセル重心から3Å付近まで侵入していることがわかった。しかも、エタノールは、ミセル内部に広く分布している。本研究により、エタノールがミセルコア中まで侵入することによりMEGA-8ミセルが破壊される過程を分子レベルで明らかにすることができた。

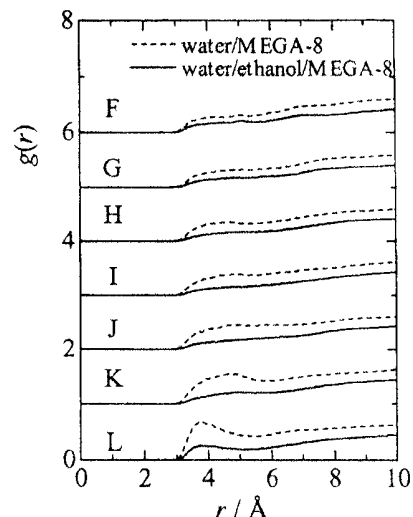


Fig.3. Radial distribution functions of the CH₃ and CH₂ (MEGA-8) - water interactions

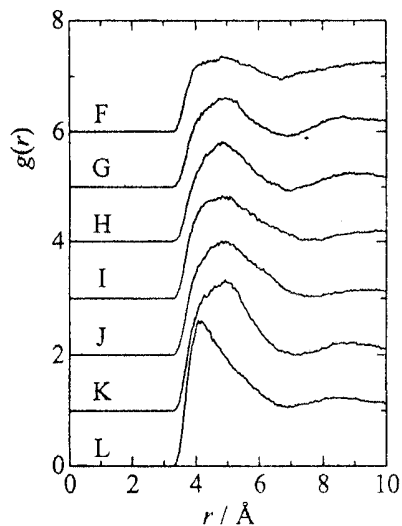


Fig.4. Radial distribution functions of the CH₃ (ethanol) - CH₃ and CH₂ (MEGA-8) interactions

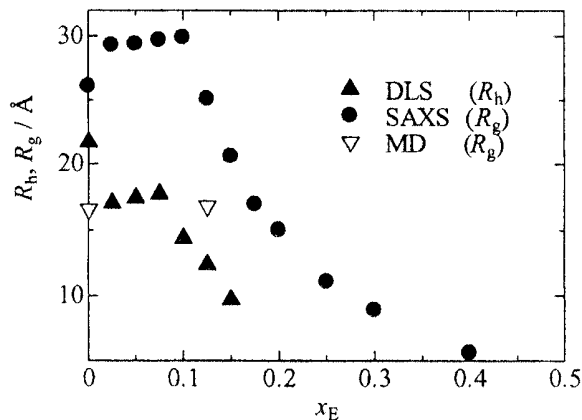


Fig.5. R_g and R_h for MEGA-8 micelle in the 0.5 m MEGA-8 water-ethanol solution