

17. ポリアミノ酸溶液の高周波誘電緩和

津 端 敏 男

【研究の目的と方法】 ポリアミノ酸はタンパク質のモデル物質としてよく知られている。ポリアミノ酸の分子運動についての知見を得ることは、タンパク質のダイナミクスを知るための手がかりとなるだけでなく、工業的にも大きな意味を持つ。本研究ではポリアミノ酸のうち側鎖に極性基を持たないポリLアラニン (PLA) のトリフルオロ酢酸 (TFA)、ジクロロ酢酸 (DCA) 溶液の高周波数領域における誘電率の測定から、ポリアミノ酸骨格鎖の分子運動に関する知見を得ることを試みた。

測定はTDR法を用いて10MHzから10GHzの周波数領域で、20℃から50℃の温度領域で行った。また分子量の違うPLA、およびポリDLアラニン (PDLA) についても測定を行った。すべて濃度は約2wt%である。

【結果】 20℃の時に測定された誘電率を再現するベストフィットパラメータを表1に示す。測定した周波数領域には、溶媒の緩和過程の他に2つの緩和過程が存在することがわかった。2つの緩和過程のうち、高周波側の過程をH過程、低周波側の過程をL過程と呼ぶことにする。それぞれの過程の活性化エネルギーをもとめたところ、溶媒の活性化エネルギーおよびH過程の活性化エネルギーは共に約5Kcal/molである。このことからH過程はポリアミノ酸のペプチド基と強く相互作用した、溶媒の緩和であると考えられる。一方L過程の活性化エネルギーは溶媒、H過程に比べ約10から15Kcal/molと非常に大きくなった。このことと、PLAは側鎖に極性基を持たず主鎖に垂直な方向に永久双極子を持つことをあわせると、L過程はPLAの主鎖の回転運動であると考えられる。

PLAは分子量が小さいとDCA中でランダムコイル状態を取ることが知られている。分子量依存性の測定結果から動係数 η ($=\tau/\Delta\epsilon$)を計算したところ、ランダムコイル状態とヘリックス状態では大きな違いがみられた。ただし $\Delta\epsilon$ は残基濃度で規格化したL過程の誘電緩和強度で、 τ はその平均的緩和時間を示す。これによって誘電率の測定からコンフォメーションについての知見も得られることがわかった。DCA中でPDLAは完全なランダムコイル状態を取ると考えられるので、これを基準にするとDCA中でのヘリックス含有量を求める式は次式のようなになる。

$$\text{Helix 含量} = (1 - (\tau / 40 \eta)) * 100$$

PLA-TFA		Mol wt = 8570 2.008 wt%	
α	.8161	1	1
β	1	1	.8807
$\Delta\epsilon$	6	.9854	1.904
$\log \tau$	-10.08	-9.9	-8.75
ϵ_{∞}		2.657	
PLA-DCA		Mol wt = 8570 1.982 wt%	
α	1	1	1
β	1	1	.8675
$\Delta\epsilon$	2.765	3.208	.4918
$\log \tau$	-10.2	-9.725	-9.238
ϵ_{∞}		3.298	-8.267

Table 1
Fitting Parameters for PLA-TFA, PLA-DCA