

SANSによるペプチド両親媒性分子ミセル構造解析

利用者 坂本直紀、島田（月森）智子
 所属 旭化成株式会社

1. はじめに

界面活性剤が自己組織化により形成する紐状ミセルは、そのnmレベルの構造や物理物性（粘度等）により種々の応用が期待され、非常に興味深い。

我々は界面活性剤として親水基がペプチドであるペプチド両親媒性分子（ポリペプチドとアルキル鎖のブロックコポリマー）を用いて研究を行っている。今までの研究により、このペプチド両親媒性分子がある条件で経時的にそのペプチド部分の二次構造を α -ヘリックスから β -シートへと転移させると同時に、そのミセル構造を球状から紐状へと転移させることが示唆された（図1）。

ミセル構造については凍結TEMやAFMを用いて解析を行っていたが経時的な情報が得られない、*in situ*での正確なミセルの直径が求められない等の課題があった。そこで今回、小角中性子散乱（SANS）を用いて*in situ*測定し、ミセル構造転移のメカニズムを明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

試料：ペプチド両親媒性分子はペプチドの固相合成法を応用してペプチドのN末端にアルキル鎖を結合し、合成後HPLCにより精製した。

試料調整：上記ペプチド両親媒性分子を水系バッファーに溶解した。

測定：本系は様々な方法で転移を起こすことができるが、今回は温度ジャンプ（T-jump）により転移を誘起し、その構造変化をSANSにより追跡した。室温において試料溶液を厚み10mmの石英製セルにセットし、これを中性子ビーム軸上に設置された44.8 °のヒータブロックに移すことでT-jumpを行った。T-jump後は時分割測定により散乱変化を追跡した。カメラ長は2.5m。得られた散乱プロフィールには空セル散乱補正、絶対強度補正を施した。なお、測定は日本原子力研究開発機構SANS-Jにおいて実施した。

3. 実験結果

図2に室温から44.8 °にT-jumpした後の散乱プロフィールの変化を示す。横軸は散乱ベクトル q の絶対値。時間と共に小角領域における散乱プロフィールが増加し、構造が変化している様子が捉えられている。T-jump後の散乱プロフィールから求めた小角領域の積分散乱光強度（ $0.15 < q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ ）、およびギニエプロットにより求めた慣性半径 R_g の時間変化を図3に示す。これによると、構造変化はT-jump後40000秒以上経過しても継続している。円偏光二色性（CD）測定によると50における α -ヘリックスから β -シートへの転移は6000秒以内に終了していることから、図3はペプチドの二次構造転移終了後もミセル構造が変化し続けることを示唆している。このことはnmスケールのペプチド構造変化がhour ~ dayオーダーの時間スケールの構造変化と協同していることを示しており大変興味深い。

4. まとめ

SANSを用いることで、ペプチド両親媒性分子のミセル構造変化を*in situ*で捉えることに成功した。その結果、この変化はペプチド部分が α -ヘリックスから β -シートへ転移するのに要する時間よりもはるかに長い時間継続することが判明した。今後、この長時間変化がこういった構造変化によるものを明らかにすると共に、コントラストマッチを利用したミセル構造の詳細解析を行う予定である。

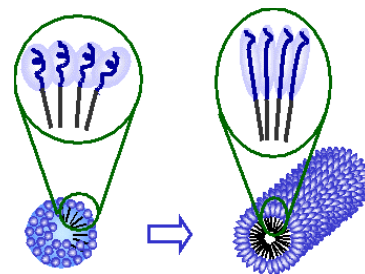


図1 ペプチド両親媒性分子の推定される構造変化（模式図）。ペプチドの二次構造転移（ α -ヘリックスから β -シート）とミセル構造の変化が協同的に起こる。

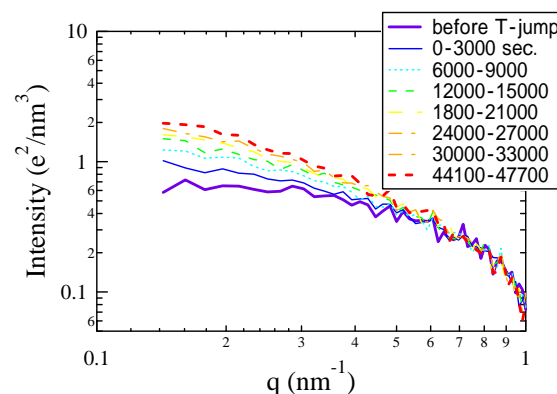


図2 室温から44.8 °にT-jumpした後のSANSプロフィールの変化

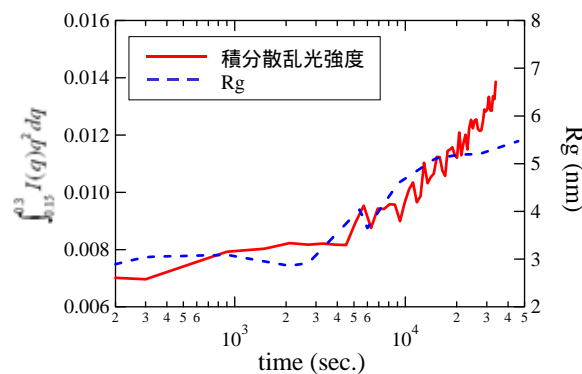


図3 T-jump後のSANSプロフィール求めたから小角領域（ $0.15 < q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ ）の積分散乱光強度、およびギニエプロットにより求めた慣性半径 R_g の時間変化