

# 疎水性水和と溶媒誘起相互作用

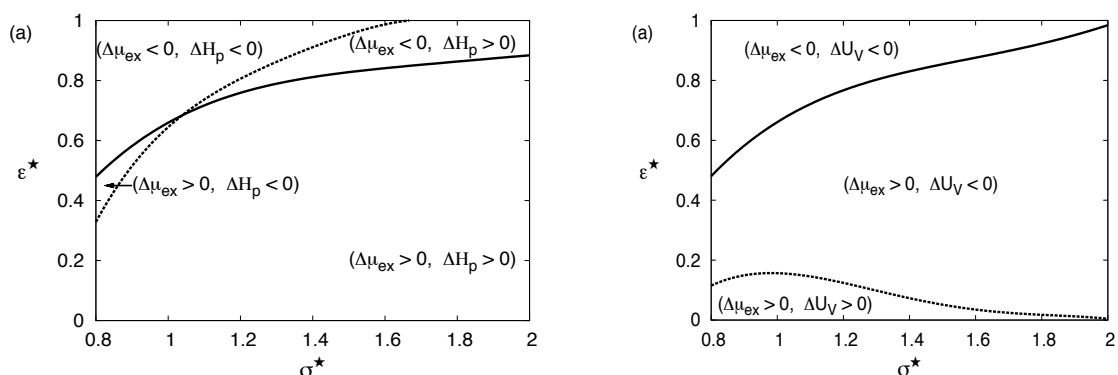
(岡山大学自然科学研究科) 甲賀 研一郎

疎水効果は水溶液中におけるタンパク質や生体膜の安定性と機能に不可欠な因子であるとみなされている。疎水性の本質的特長は、非極性溶質の水への溶解度が低いこと自体にあるのではなく、温度上昇とともにその溶解度がさらに低くなることにある。このような溶解度の温度依存性は、非極性溶質を気相または液相 ( $\alpha$ ) から水 ( $\beta$ ) に移行させるとき、その過程で発熱が起り、なおかつ溶解度が低いことを意味する。すなわち、疎水性溶質の低溶解度はなんらかのエントロピー的に不利な溶液構造変化に起因するといえる。疎水効果に関しては現実的モデルを用いて詳細な情報を得るタイプの研究が非常に多く存在するが、一方で単純なモデル液体を用いて疎水性水和的現象の普遍的側面を追う研究もなされている。われわれ戦略は後者に近く、「疎水性水和」が発現する巨視的条件と微視的条件を明らかにすることを試みた。

巨視的条件の考察では次のことに注目した。疎水性水和がエネルギー的に有利であり、エントロピー的に不利な過程であるという主張は、圧力一定条件下で溶媒和自由エネルギー  $\Delta\mu_{ex}$  の分割を行うと、 $T\Delta S_p^* < \Delta H_p < 0$  である、ということに対応する。いっぽう、体積一定条件を考えると、 $T\Delta S_v^* < \Delta U_v < 0$  を意味する。しかし、

$$\frac{\Delta S_p^*}{k} - \frac{\Delta S_v^*}{k} = \frac{\Delta H_p}{kT} - \frac{\Delta U_v}{kT} = \frac{\epsilon^\beta V_A^\beta}{k\chi_\beta} - 1$$

の右辺 ( $\epsilon^\beta$ : 溶液の熱膨張係数,  $V_A^\beta$ : 溶質の部分モル体積,  $\chi^\beta$ : 溶液の等温圧縮率) は一般に小さくはなく、したがって疎水効果発現条件は圧力一定と体積一定条件下で大きく異なる。次に、「疎水性溶媒和」が発現する分子間相互作用はどのようなタイプに制限されるのかという微視的条件を考察した。われわれは単純かつ標準的モデルである Lennard-Jones 溶液について、溶媒溶質相互作用パラメータ ( $\epsilon$ ,  $\sigma$ ) 領域を探索し、圧力・体積一定条件のい



ずれの場合でも「疎水性水和」は可能であるが、体積一定条件下では広いパラメータ領域でそれが実現することを見出した。(図左: 圧力一定条件, 図右: 体積一定条件)

## 【参考文献】

- (1) M. Ishizaki, H. Tanaka, K. Koga, Phys. Chem. Chem. Phys. DOI: 10.1039/C0CP01767A