

1D11

## 分子動力学法による、極性分子の水相から SDS ミセルへの移行に伴う自由エネルギー計算

(名大院・工<sup>1</sup>、名大院・工計算セ<sup>2</sup>)

藤本和土<sup>1</sup>、吉井範行<sup>2</sup>、岡崎 進<sup>1</sup>

## Free energy of transfer of polar molecules from water phase to the micelle by molecular dynamics calculations

(Department of Applied Chemistry Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Center for Computational Science Nagoya Univ.<sup>2</sup>)

Kazushi Fujimoto<sup>1</sup>, Noriyuki Yoshii<sup>2</sup>, and Susumu Okazaki<sup>1</sup>

### 【序】

界面活性剤分子を臨界ミセル濃度以上に水の中に溶かしていくと、疎水基を内側に親水基を外側に向けて会合することが知られており、この会合体はミセルと呼ばれている。ミセルの性質で最も重要なものの一つに可溶化と呼ばれる現象があるが、これは水に難溶または溶けない有機物質が水に溶解する現象である。このミセルの可溶化は工業的に重要で、薬物輸送、油回収、化粧品開発等様々な用途で用いられている。しかしながら、可溶化の理論・熱力学的研究は必ずしも十分に行われているとは言い難い。

以前より、メタン、エタン、ブタン、ヘキサン、オクタンの一連の炭化水素の Sodium dodecyl Sulfate (SDS)ミセル水溶液の水相から SDS ミセル核中へ移行するときの自由エネルギーを計算してきた[1]。さらに、可溶化の取り込み過程を明らかにするため、メタン分子の自由エネルギープロフィールを求めてきた[2]。これらから、炭化水素の増加に伴い自由エネルギーが直線的に減少すること、メタンはミセル核中へ障壁なく取り込まれ、その安定性は疎水性相互作用によることを明らかにしてきた。

本討論会では、可溶化への極性基の影響を明らかにするために、メチルアミン、オクチルアミン、メタノール、オクタノールの四つの極性基を持つ分子の SDS ミセル内への移行に伴う自由エネルギー変化について報告する。

### 【計算系】

SDS 分子 60 個で構成されるミセルを用いた。基本セルあたり、SDS 分子 60 個、水分子 8 360 個、極性分子としてメチルアミン、オクチルアミン、メタノール、オクタノール 1 分子配置した。ポテンシャルモデルとして水分子には TIP4P、その他の分子には CHARMM27 を用いた。圧力、温度を Andersen、Nosé-Hoover の方法を用いて 0.1 MPa、300 K に制御した。時間刻み幅 1 step あたり 2 fs とした。

### 【自由エネルギー計算】

極性分子の SDS ミセルの水相から SDS ミセルへの移行に伴う自由エネルギーは、以下に示す熱力学的積分法を用いて計算した [3]。

$$\Delta G = \int_C \left( \left\langle \frac{\partial \Delta V}{\partial \lambda_1} \right\rangle_{\lambda_1, \lambda_2} d\lambda_1 + \left\langle \frac{\partial \Delta V}{\partial \lambda_2} \right\rangle_{\lambda_1, \lambda_2} d\lambda_2 \right) \quad (1)$$

$$\Delta V = \lambda_1 \sum_{i \in M} \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \lambda_2 \sum_{i \in M} \sum_j \left\{ \frac{A}{(r_{ij}^2 + \delta(1 - \lambda_2))^6} - \frac{B}{(r_{ij}^2 + \delta(1 - \lambda_2))^3} \right\} \quad (2).$$

$C$  は  $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$  から  $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$  までの積分経路。 $\Delta V$  は透過分子とその他の系 (SDS ミセルと水) との相互作用である。また、 $\delta = 0.05 \text{ nm}^2$  とした。

### 【計算結果】

今回求めたメチルアミン、オクチルアミン、メタノール、オクタノールの自由エネルギーと以前求めたメタン、オクタンの自由エネルギーを Fig. 1 に示す。メタンはもともと気体であるため、水相、ミセル中ともに正の自由エネルギーであるが、水相よりミセル中の方が安定である。一方、極性基がついたメチルアミン、メタノールは、理想気体状態より水中やミセル中の方が安定であった。しかしながら、移行に伴う自由エネルギー差はほとんどなく、水相、ミセル中ともに存在できることが

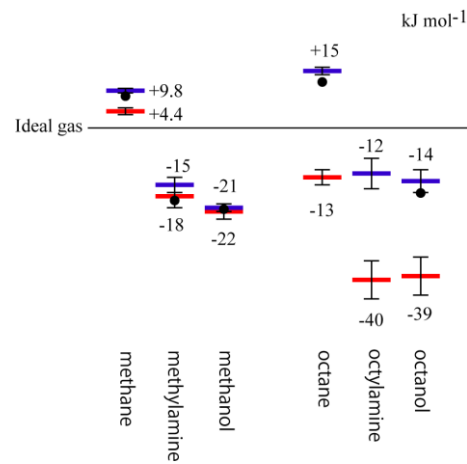


FIG. 1. 気相中からミセル水溶液の水相(—)およびミセル(—)へ移行した時の自由エネルギー差。数字は自由エネルギーを表しており、●は実験より求められた水相の自由エネルギー[4]。

わかった。また、オクタンの理想気体状態から水相中への自由エネルギー変化は正であったがミセル中は負であり、ミセル中の方が水相より  $-28 \text{ kJ mol}^{-1}$  も安定である。オクチルアミン、オクタノールは、メチルアミンおよびメタノール同様、ともに理想気体状態よりミセル水溶液の方が安定であるが、炭素鎖が長い為、水相よりミセル中の方が安定あることもわかった。また、通常の分子動力学計算により、これら分子の SDS ミセル水溶液中での分布を調べた結果、メタン、オクタノールは SDS ミセル中心付近に局在することがわかった。一方で、メチルアミンは SDS ミセルの親水基に吸着するように可溶化し、メタノールは SDS ミセルの親水基から水相にかけて一様に分布することがわかった。オクチルアミン、オクタノールは層状的に可溶化することもわかった。

### 参考文献

- [1] K. Fujimoto, N. Yoshii, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **133**, 074511 (2010).
- [2] K. Fujimoto, N. Yoshii, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **136**, 014511 (2012).
- [3] M. Zacharias, et al., *J. Chem. Phys.* **100**, 9025(1994).
- [4] S. Cabani, P. Gianni, V. Mollica, and L. Lepori, *J. Solution Chem.* **10**, 563 (1981).