

非理想溶液環境の物理化学的基礎 --尿素水溶液の場合--

(ヒューストン大学・化学) ○小久保裕功, B.M. Pettitt

【序】

細胞中の生体分子は混みあった高濃度で多成分の環境下で機能している。そのため理想溶液極限(無限希釈系)での通常の取り扱いは多くの問題にとって不十分である。実際、天然状態のタンパク質は純水中に存在しているわけではなく、水溶液中には多くの電解質や osmolytes などの生体小分子が存在しており、それらの全体の濃度は数 mol/L 以上にも達する。タンパク質の安定性や機能はこれら生体小分子の濃度に強く依存する事が知られている。

このような問題を考える場合、自由エネルギーまたは化学ポテンシャル (activity) が溶液物理化学における最も重要な概念の一つとなる。本講演で我々は初めに理想溶液と実在溶液について概説し、activity coefficient が使われる単位(mole fraction, molality, molarity)と標準状態(無限希釈系・純水溶質系)に強く依存する事を示す。

具体例として、タンパク質の変性剤の一つである尿素水溶液の化学ポテンシャルを計算して、非理想溶液の物理化学的起源を調べる。

【理論】

理想溶液は純溶質系を標準状態に取った symmetric ideal solution (Raoult's law) と無限希釈系を標準状態に取った dilute ideal solution (Henry's law) の 2 種類がある。

$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$, $0 \leq x_A \leq 1$ (μ_A^* は純溶質系または無限希釈系での化学ポテンシャル)。

実在溶液は無限希釈系を標準状態に取る場合、モル分率表記では化学ポテンシャルは、

$\mu_A = \mu_{A,x}^* + RT \ln a_A^x = \mu_{A,x}^* + RT \ln \left(\gamma_A^x x_A \right)$ ここで a は activity、 γ は activity

coefficient である。十分に希釈(<0.5mol/L)であれば単位の違いによる差は小さいが、多くの実在溶液では使われる単位によって大きく異なる。

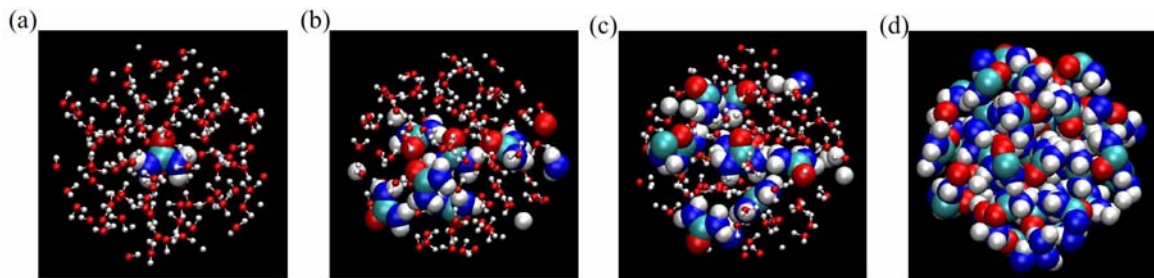
【方法】

我々は様々な濃度の尿素水溶液の分子動力学シミュレーションを行い、熱力学的積分法・摂動法・Bennett 法を用い尿素の化学ポテンシャル(activity coefficient)を計算した。尿素の力場は OPLS と KBFF モデルの 2 つを用い、水は TIP3P モデルを用いた。7 つの尿素濃度の系を 2 つの尿素モデルを用いて、合計 14 の系のシミュレーションを行った。ボックスサイズはすべて一辺 34 Å に近くなるようにした。温度と圧

力は Nose-Anderson 法を用いて 298K、1atm に調節された。vdW 相互作用は 15 Å (>4σ) でカットオフされ、静電相互作用は Ewald 法を用いて厳密に計算した。化学ポテンシャルは次の式を使って計算された。

$$\mu_A = -\frac{3}{2}kT \log\left(\frac{2q_A m_A \pi kT}{h^2}\right) + kT \log \frac{N_A}{\langle V \rangle} - kT \log \left\langle \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \right\rangle_{N_A, N_B, P, T}$$

過剰化学ポテンシャル部分は、vdW 項と静電項に分けて計算し、正確な計算のため vdW 項は 51points の中間点、静電項は 26points の中間点のλでの値を計算し、vdW 項には soft core potential が使われた。下図は無限希釈系から純溶質系のいくつかの濃度における適当な尿素中心の半径 9 Å の球のスナップショットである。

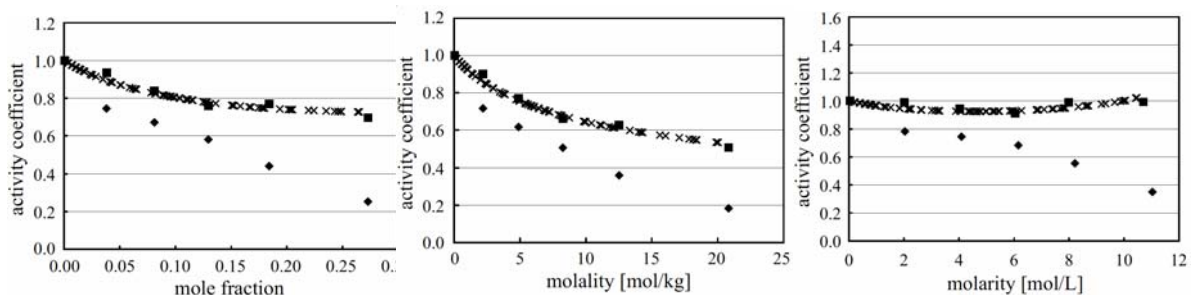


水は ball-and-stick、尿素は space-filling で描かれている。

【結果と考察】

シミュレーション結果を幅広い濃度領域の実験データと比較した結果 KBFF モデルが実験データをよく再現した (下図)。また実際に activity coefficient が使われる単位系により全く違う振る舞いになる事が分かる。これは KBFF 尿素水溶液の過剰化学ポテンシャルが濃度に依存せずほぼ一定であることに起因していた。この異なる濃度での過剰化学ポテンシャルの不変性は、化学ポテンシャルの vdW 項の増加と静電項の減少の相殺によるものであった。

水素結合の解析から OPLS・KBFF どちらの尿素水溶液においても尿素や水の 1 分子当りの水素結合の数と持続時間が (無限希釈系から飽和濃度まで) どの濃度でもほとんど変わらないことが分かった。さらに持続時間のヒストグラムもほとんど同じであった。この事は尿素が水の強い hydrogen bond breaker とは言えないことを示している。また尿素-尿素的の会合・凝集は弱く、ほぼ一様に分布していた。尿素水溶液において分子レベルでのなにかが、マクロな化学ポテンシャルを変えるのかを議論する。



mole fraction, molality, molarity での activity coefficient. × 実験、■ KBFF、◆ OPLS