

フロギストン

エンタルピー駆動の相互作用と エントロピー駆動の相互作用 enthalpy-driven interaction and entropy-driven interaction

分子間の相互作用において、ギブスの自由エネルギー変化 ΔG と、エンタルピー変化 ΔH およびエントロピー変化 ΔS の間には、式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ が成り立ち、自発的な反応では ΔG は負の値となる。 ΔG の負の値が大きければ、分子間に強い相互作用がはたらいっていることを意味し、その結合が強いことになる。負の ΔG 値に対して、エンタルピー変化の寄与が大きい相互作用を「エンタルピー駆動の相互作用」といい、水素結合、静電相互作用、ファンデルワールス相互作用が関与しており、特異性の高い相互作用となる。一方、エントロピー変化の寄与が大きい相互作用を「エントロピー駆動の相互作用」という。分子間に疎水性相互作用がはたらく場合、結合前の分子の表面に束縛されていた水分子が自由になるためエントロピーが増大する。複合体を形成する際に自由になる水分子が多い、つまり疎水性相互作用に関わる面積が大きいくほど、 ΔG の負の値が大きくなり、結合が強くなる。一般的に疎水性相互作用は、水素結合やファンデルワールス相互作用に比べて特異性が低いと考えられるため、創薬の際にはエンタルピー駆動で相互作用する薬剤候補が選ばれる。

(千葉工業大学 坂本 泰一)

ASA と BSA accessible surface area & buried surface area

ASA はモノマーのときに溶媒の水分子が接触可能な表面積、BSA は ASA のうちオリゴマーを形成することで埋もれてしまう表面積を意味する。このとき ASA に対する BSA の割合 (%BSA/ASA) の値が大きいくほど、分子表面の大部分がオリゴマー接触面に埋もれているため、オリゴマー形成に重要なアミノ酸残基と考えられる。また各アミノ酸残基の ASA および BSA は、PDB (Protein Data Bank) に登録された蛋白質の原子座標情報を、DSSP や PDBePISA などのソフトウェアで解析することで算出可能となる。

(長岡技術科学大学 早乙女 友規)

DDCL3 double deconvolution ver3

長岡技術科学大学・城所俊一教授が開発した解析用ソフトウェアで、DSC サーモグラムで観測された吸熱ピークを含む熱容量関数 ($C_p(T)$) を double deconvolution (DDCL) 法という熱力学的解析法により解析する。これによって状態間のエンタルピー変化 ($\Delta H(T)$) や各状態のモル分率、熱転移中点温度 (T_m) など、蛋白質の構造安定性に関する熱力学量を算出する。また適切なモデルを仮定して、非線形最小二乗フィッティングによる解析と組み合わせて使用することで、熱力学的パラメーターを精密化できる。

(長岡技術科学大学 早乙女 友規)

クリック反応 click reaction

クリック反応あるいはクリックケミストリーとは、ベルトのバックルがカチッと音 (click) を立ててロックされるのと同じように、二つの分子が簡便かつ確実に新たな結合を形成する反応のこと。クリック反応の要件としては、① 反応の化学選択性が高い、② 熱力学的に反応の進行に有利な発熱反応、③ 水溶液中でも進行、④ 目的の結合の生成率(転化率)が高い、ということが挙げられる。代表的なクリック反応として知られているのはアルキンとアジドの Huisgen 環化によるトリアゾール環の生成であり、Cu(I)触媒の存在下で速やかに進行するが、アルキンに環歪みを与えることで無触媒下でも進行するようになる。2022年に「クリックケミストリーと生体直交化学(英語版)の開発」の功績に対してノーベル化学賞が授与された。Huisgen 環化を含んだ 1,3-双極子付加反応、Diels-Alder 反応、炭素-炭素多重結合の酸化的付加反応、Michael 付加反応、高歪み環状化合物への求核付加反応、カルボニル化合物から尿素、ヒドラゾン、アミド、芳香族ヘテロ環の形成、などが例として挙げられる。

(豊田工業大学 小門 憲太)

結晶架橋法 crystal cross-linking method

結晶の構成要素を三官能性以上の架橋剤で繋ぎ合わせる、あるいは三官能性以上の反応性官能基を持った分子を二官能性のモノマーで繋ぎ合わせることによってネットワーク高分子を作る方法。外部からの触媒やモノマー、架橋剤の添加が必要になるので連続孔を有する多孔性結晶を用いる必要があり、多孔性結晶の中でも有機配位子と金属イオンの配位結合によって組み上がる金属有機構造体 (Metal-Organic Framework, MOF) が比較的高強度であるため適している。この手法を用いることによって多面体形状の高分子ゲル、中空多面体形状の高分子ゲル、異方伸縮するゲルなど、結晶の配向秩序に基づく複雑な構造の高分子ゲルを作製することができるようになった。

(豊田工業大学 小門 憲太)

異方膨潤ゲル anisotropically swelling gel

例えば筋肉ではアクチンとミオシンのフィラメントがサルコメア構造を形成し、一軸方向に伸縮を示すが、異方的に伸縮する物質を一から合成することは非常に難しい。一般的な高分子ゲルの合成では溶液などでランダムに運動しているモノマーや架橋剤を繋ぎ合わせてネットワーク高分子とするため、そのネットワーク構造は常に無秩序なものとなり、膨潤収縮挙動も等方的になる。これまでに報告されている異方膨潤ゲルの例は、液晶性の有機化合物をモノマーとし、モノドメイン配向させた液晶中で重合した例や、液晶性の有機化合物にずり応力を掛けながら重合した例、無機の層状鉱物を磁場中で配向させた状況で有機化合物のモノマーを重合した例などが代表的なものとして挙げられる。

(豊田工業大学 小門 憲太)