

2P033 「ジメチルスルホキシドの疎水性水和」の分子論的説明

; HD0 をプローブ分子とする IR 法による実験と DFT 法を用いた計算

Molecular interpretation of the hydrophobic hydration of dimethyl sulfoxide

; IR measurements and DFT calculations

(福井大院工) ○佐野 充, 水野 和子, 白神 裕之

【目的】

疎水性水和とは、水と希ガス、水と有機化合物を混合する際の混合エンタルピーと混合エントロピーがともに負となる現象を言う。この疎水性水和の古典的説明として Iceberg structure の形成が提案されてきた。本研究室ではテトラヒドロフラン(THF)と水との会合体についての IR の測定結果と DFT 法による $\nu(\text{C-H})$ 伸縮振動スペクトルのシミュレーションとの比較から

$\text{C-H}\cdots\text{OH}_2\cdots\text{H-O-H}\cdots\text{O}$ (エーテル) が形成されていることを結論してきた。[1] そして弱い水素結合 $\text{C-H}\cdots\text{OH}_2$ の形成が疎水性水和と関係があるのではないかと予想してきた。本研究ではジメチルスルホキシド(DMSO)を用いて、 $[\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}]$ の系の IR スペクトルを測定し、加えて DMSO と水の複合体について DFT 法によるコンピューターシミュレーションを行い、測定の結果とシミュレーションの結果を比較することで DMSO の疎水性水和の分子論的説明を試みる。

【実験】

IR スペクトルの測定; サンプル、リファレンスの両方に DMSO の濃度 $X_{\text{dmsO}}=(0.001, \sim 1.0)$ の $[\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}]$ を用意して、サンプルのみに 3vol% の D_2O を入れた。このとき D_2O はすべて HD0 となり IR で O-D 伸縮振動バンド($\nu(\text{O-D})$)を測定した。また、 $(\text{DMSO}+\text{H}_2\text{O})$ をサンプルにし、エアープランクで濃度 $X_{\text{dmsO}}=(0.001, \sim 1.0)$ において、H-O-H 変角振動バンド($\nu(\text{H-O-H})$)を測定した。装置は JASCO FT-IR 620 のオプションでシャトル測定装置が付いた物を使用し、測定条件は積算回数 16 回、分解能を 2 cm^{-1} 、測定温度は $25\pm 1^\circ\text{C}$ に設定とした。

コンピューターシミュレーション; 水の会合体と、DMSO と水の複合体 $\text{DMSO}:\text{H}_2\text{O}=2:1$ および $1:n(1,2,3)$ について、MM 法による conformation search から得た構造を Gaussian03 を用いた DFT 法によって構造最適化、振動数計算を行った。理論レベルは B3LYP を、基底系は 6-311++G(d,p)を用いた。

【結果と考察】

IR の測定結果; $(\text{DMSO}+\text{H}_2\text{O}+\text{HOD})$ と $(\text{DMSO}+\text{H}_2\text{O})$ の差スペクトルから得られる $\nu(\text{O-D})$ の波数のピークの X_{dmsO} による変化を Fig.1 に示す。

Fig.1 より、DMSO の濃度が高くなるほど高波数側にピークがシフト(ブルーシフト)している。これは水分子間で $\text{O-H}\cdots\text{OH}_2$ の水素結合が切れるか弱くなっていることを示している。

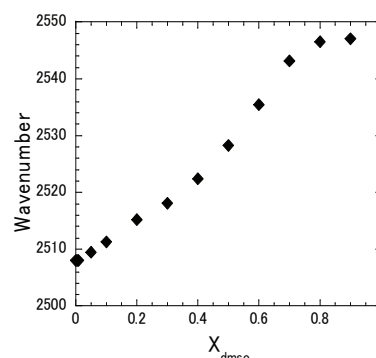


Fig.1 Plot of $\nu(\text{O-D})$ against X_{dmsO}

IR, DFT, [dimethyl sulfoxide/water], HD0, hydrophobic hydration, $\text{CH}\cdots\text{O}$ interaction

(DMSO+H₂O)から得られたν(H-O-H)の波数のピークのX_{dms}による変化を Fig.2 に示す。

Fig.2 より、DMSO の濃度が高くなるほどブルーシフトしていることがわかる。これはν(O-D)のシフトから得られる結果と矛盾して、水の並進、回転の運動が制限されていることを示している。

ν(O-D)とν(H-O-H)のX_{dms}による変化から水分子間の水素結合が切れてDMSO と水が複合体を形成し、CH₃⋯OH₂が形成されているのではないかと考えられる。

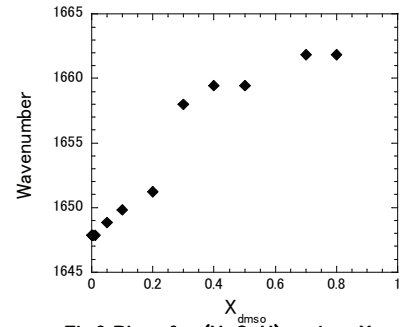
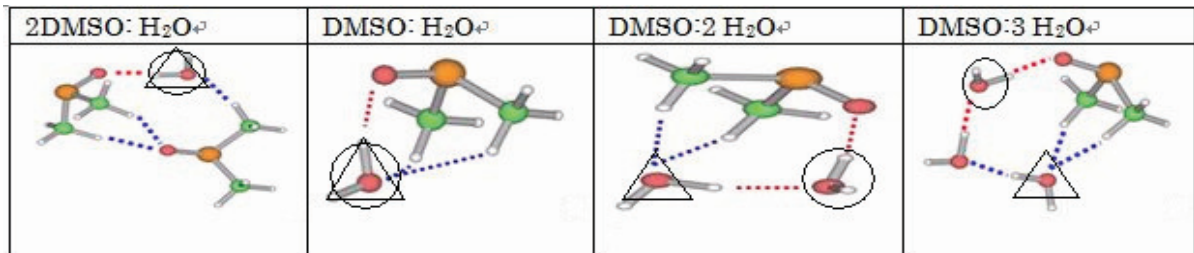


Fig.2 Plot of ν(H-O-H) against X_{dms}

コンピューターシミュレーションの結果；DMSO と水との複合体の最適化された構造を Table1. に示す。 Table1. Optimized structures of DMSO:H₂O=2:1,1:n(1,2,3)



計算結果はDMSO と水の複合体中にCH₃⋯OH₂が形成されることを示している。

それぞれの複合体のO-H⋯O=Sを形成している水分子を丸で囲んだ。次にCH₃⋯OH₂を形成している水分子を三角で囲んだ。

測定結果と計算結果からの考察；Fig.1 で示された水のO-H基の水素結合が弱くなる原因としてO-H⋯O=Sの形成が挙げられるかどうかを知るために、水の会合体中に形成されるO-H⋯Oの水素結合の強さと比較した。水の会合体とTable1.の丸で囲まれた水分子についてのν(O-H)のピークを水分子の数に対してプロットした。(Fig.3)

Fig.3 より、O-H⋯O=Sの水素結合は水の会合体の水素結合よりも弱い。そのことから、Fig1.のブルーシフトには水の会合体が壊れることとO-H⋯O=Sが形成されることの2つが原因となりうることを示している。

次にFig.2のν(H-O-H)のブルーシフトの原因を調べる。このために水の会合体と三角で囲まれた水分子の変角振動のピークを水分子の数に対してプロットした。(Fig.4)

Fig.4 より、Table1.の三角で囲まれた水は水の会合体にくらべてピークが高波数側に現れている。すなわち、DMSO と水の複合体形成はν(H-O-H)のブルーシフトをもたらすことを示す。

このことからこれが測定結果のν(H-O-H)のブルーシフトした原因であると考えられる。

Table 1 に示した複合体形成のモデルに基づいたν(O-H)とν(H-O-H)の計算によるシミュレーションで得られた波数を解析した結果は、IR スペクトルの測定で得られた解析の結果とよく対応する。よって、実際の溶液中でCH₃⋯OH₂を含む複合体が形成されることを示している。

参考文献

[1] Mizuno,K.etal.,J.Phys.chem.B,2009,113,113,906-915

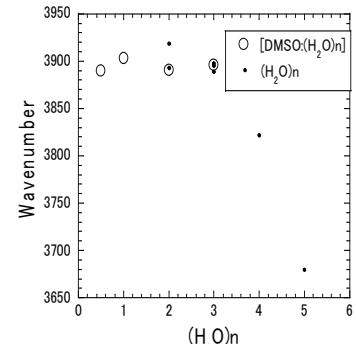


Fig.3 Plot of ν(O-H) against the number of water in the complexes

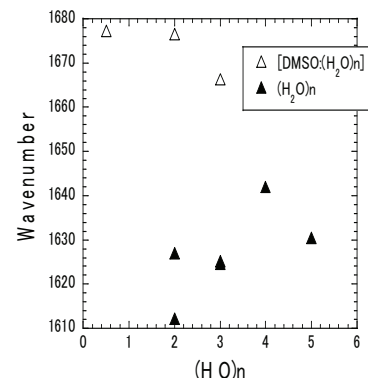


Fig.4 plot of ν(H-O-H) against the number of water in the complexes