

アルキン水溶液の疎水性水和に伴う体積変化と分子間相互作用

¹千葉工大, ²立命館大・生命

○澁田諭¹, 今村比呂志²

Intermolecular Interaction and Volume Change by Hydrophobic hydration in alkyne aqueous solution

○Satoshi Shibuta¹, Hiroshi Imamura²

¹ Chiba Institute of Technology, Tsudanuma, Narashino, Chiba, Japan

² Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University, Shiga, Japan,

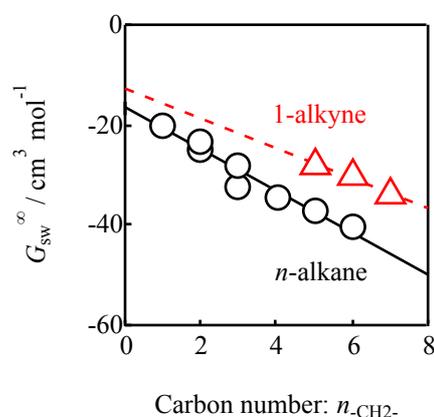
【Abstract】 We measured the densities of eight kinds of aqueous solutions of alkyne (1-pentyne, 1-hexyne, 1-heptyne, 2-pentyne, 2-hexyne, 2-heptyne, 3-hexyne, and 3-heptyne) to analyze the partial molar volume, the volume change upon hydrophobic hydration, and the Kirkwood-Buff parameter. With these parameters, δ value is newly defined as an index of hydrophobic hydration, where *n*-alkane aqueous solution is chosen as the reference system. The δ values indicate that the alkynes break the surrounding water structure to a lesser extent than *n*-alkane.

【序】 疎水性物質の水中の部分モル体積は、疎水性物質と水の分子間相互作用を理解するために重要な物理量である。一つの重要な研究成果は、いくつかの物質の種類 (alkyl benzene, alcohol, alkyl ether, alkyl ammonium bromide) に依らずアルキル鎖長中のメチレン基一つ分の部分モル体積は、おおよそ一定値 ($16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) を示したことである。一方、このグループに属さない物質 (alkane: $15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, alkene: $14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) もまた存在する。前者と後者の違いから官能基の影響があるにも関わらず、比較的親水性が高い前者のグループ内では、その依存性が低いことは非常に興味深い。しかしながらこれらの挙動の違いについて詳細に言及されてこなかった。本研究では官能基の影響力を総合的に議論するために、新たに構造異性体を含めた八種類のアルキン水溶液の部分モル体積を決定した。また先行研究を含めたすべての系について Kirkwood-Buff 理論¹による解析を行い、局所密度の観点から挙動の違いを議論した。

【実験条件】 水溶媒中の疎水性溶質として、八種類のアルキン (1-pentyne, 1-hexyne, 1-heptyne, 2-pentyne, 2-hexyne, 2-heptyne, 3-hexyne, 3-heptyne) を選択した。各溶質を水が入ったガラス瓶に数滴加え、回転子で24時間攪拌した。

振動周期型密度計は、城西大学の末岡らによって開発されたものを用いた。密度較正には、空気と水の密度を用いた。温度は二つの恒温槽で $25.000 \pm 0.003 \text{ }^\circ\text{C}$ に保った。密度計の精度は、 $\pm 0.000008 \text{ g cm}^{-3}$ である。

【結果と考察】 溶質と水溶媒の間の Kirkwood-Buff パラメーター G_{sw}° は溶質と溶媒の親和性を表す物理量であり、二体分布関数から1を引いた値の積分として定義される。 G_{sw}° の値が負の場合、溶質周囲の



Carbon number: n_{CH_2} .
 図 1. 25 °C, 1 atm における *n*-alkane と 1-alkyne の G_{sw}° のメチレン基数の依存性

水和水はバルク水と比較して低密度 (density depletion) であることを示している。本研究の n -アルキンの G_{sw}° 、既報²⁻⁴の v° より決定された n -アルカン、アルキルベンゼン、アルコール、アルカンジオール、ケトン、アルキルアミンの G_{sw}° はいずれも低密度の水和水を表す負の値を示した。(図1は n -アルカンと1-ペンチンの例)。疎水性物質表面の低密度水和水はMDシミュレーション研究の結果⁵でも示唆されている。

G_{sw}° のメチレン基の数 (n_{-CH_2-})の依存性に着目し、図1に n -アルカンと1-ペンチンの解析結果を示す。 G_{sw}° の値は n_{-CH_2-} の増加に伴って直線的に減少している。これは(i) 増加したメチレン基の水和水はバルク水と比較して低密度である、(ii) その水和水密度はメチレン基の伸長数に依らず一定であることを意味している(低密度水和水の複製)。これらの挙動は疎水性物質に共通の性質と考えられる。

n_{-CH_2-} の増加に伴う G_{sw}° の減少の仕方 $(\partial G_{sw}^{\circ} / \partial n_{-CH_2-})_{T,P}$ は n -アルカンを参照にして二つのグループに分けられる。我々は疎水性水和構造を議論するため、 $(\partial G_{sw}^{\circ} / \partial n_{-CH_2-})_{T,P}$ と参照 (n -アルカンの $(\partial G_{sw}^{\circ} / \partial n_{-CH_2-})_{T,P} = -4.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)の差を(1)式で δ 値と定義した。

$$\delta \equiv \left(\frac{\partial G_{sw,hyd}^{\circ}}{\partial n_{-CH_2-}} \right)_{T,P} - (-4.2). \quad (1)$$

$(\partial G_{sw}^{\circ} / \partial n_{-CH_2-})_{T,P}$ は、メチレン基をプローブとして得られた水和構造の状態を表している。図2に上記モデル物質を溶質とした場合の δ 値を示す。分子構造内に親水基を持つ溶質の場合、 δ 値は負の値を示した。これは n -アルカンのメチレン基の疎水性水和構造よりも低密度な水和構造を示している。

一方で、多重結合を持つアルケンとアルキン水溶液では δ 値が正の値を示した。この結果は、溶質構造内の多重結合が低密度水和構造を緩和し、水和の数密度が増加することを示している。親水性溶質における δ 値はほぼ一定値を示すにも関わらず、多重結合性溶質では溶質の種類によって大きく値が変化した。親水基を持つ溶質では低密度水和構造の緩和効果が小さく、その親水基種類依存性も小さい。多重結合性溶質では低密度水和構造の緩和効果が大きく、その種類依存性も大きい。発表当日は官能基による低密度水和構造の緩和効果と、水和の数密度変化について議論を行う。

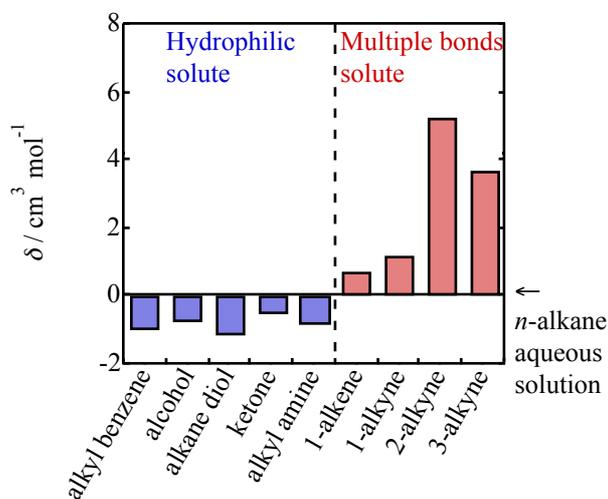


図2. 親水性及び多重結合性溶質の標準状態 (25 °C, 1 atm) における δ 値

【参考文献】

- (1) Kirkwood, J. G.; Buff, F. P. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19* (6), 774.
- (2) Kharakoz, D. P. *J. Solution Chem.* **1992**, *21* (6), 569–595.
- (3) Plyasunov, A. V.; O’Connell, J. P.; Wood, R. H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64* (3), 495–512.
- (4) Sawamura, S.; Nagaoka, K.; Machikawa, T. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (12), 2429–2436.
- (5) Patel, A. J.; Varilly, P.; Chandler, D. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (4), 1632–1637.