

## メチレン基は常に疎水的に振る舞うのか？

<sup>1</sup>千葉工大, <sup>2</sup>立命館大・生命○澁田諭<sup>1</sup>, 今村比呂志<sup>2</sup>

## Is a Methylene Group Always Hydrophobic?

○Satoshi Shibuta<sup>1</sup> and Hiroshi Imamura<sup>2</sup><sup>1</sup>Chiba Institute of Technology, Japan<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, College of Life Sciences, Ritsumeikan University, Japan

**【Abstract】** Hydrocarbons including a methylene group have been widely believed to be a hydrophobic block which induces depletion of water around it. The present study raises the question; is a methylene group always hydrophobic? While the methylene group depletes solvation waters in most cases, here we report a notable exception: hydration was promoted by the methylene group in 2-alkyne, where the triple bonded carbons that reduce hydration water act as a stronger hydrophobic group. Therefore, in this case, the methylene group should be called “hydrophilic” because it actually recovers the hydration water when placed next to more hydrophobic groups.

**【序】** メチレン基 (-CH<sub>2</sub>-) を含む炭化水素は、一般的に疎水性部位として考えられており、その周囲の水分子は、バルク水よりも欠乏する (Chandler, *Nature*, 437, 640, 2005). Figure 1 に疎水性として働くメチレン基周辺の水の分子分布の模式図を示す. しかし、メチレン基は、常に疎水的に振る舞うのだろうか？

本研究では、この例外となるアルキン水溶液中のメチレン基の親水的な挙動について、部分モル体積 (Shibuta and Imamura, *J. Phys. Chem. B*, 122, 2985, 2018) とその解析から明らかにする. アルキンは分子内に三重結合を有する炭化水素であり、水への溶解度がアルコールやベンゼンなどと比べて非常に低い (IUPAC-NIST Solubility Database). 我々はアルキン中の三重結合の位置及び炭素数が異なる 8 種類のアルキンについて密度測定を行い、過剰粒子数  $N_{\text{hyd}}^{\text{ex}}$  を決定した. 過剰粒子数は、バルク水に溶質 1 分子が溶解した時、溶質周辺で何個の水分子が変化 (増加/欠乏) したのかを表す物理量である (Figure 1 の場合、8 水分子の欠乏:  $N_{\text{hyd}}^{\text{ex}} = -8$ ). この過剰粒子数とメチレン基の数の関係性を評価することで、メチレン基による水分子の増加/欠乏から疎水性を議論することができる.

**【実験・解析】** アルキン水溶液の密度測定は、常温常圧下 (25 °C, 1 atm) で行った. 実験対象とした溶質は、炭素数が 5 から 7 までの 1-, 2-, 3-アルキンの 8 種類である. 溶解度が低いため、実験は低濃度領域で行った. 得られた密度から無限希釈時の部分モル体積を決定した. その値を基にバルク水を基準とした水和分子の過剰粒子数を解析した. またアルキン水溶液の比較対象として、既に無限希釈時の部分モル体積が報告されている親水性溶質の水溶液系 (Hydrophilic compound) についても過剰粒子数を決定した.

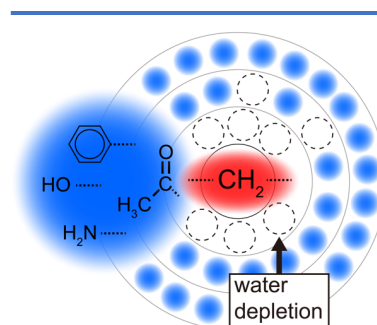


Figure 1. Schematic illustration for water distribution near -CH<sub>2</sub>- which acts as a hydrophobic group.

**【結果】** Figure 2 に、アルキンと親水性溶質周囲の水分子の過剰粒子数 (excess particle number,  $N_{\text{hyd}}^{\text{ex}}$ ) とメチレン基の数の関係性を示した。すべてのアルキン水溶液中で過剰粒子数が負の値を示しており、水分子がバルク水に比べて欠乏している。またメチレン基の数依存性に注目すると 1-, 3-アルキンの水溶液では、メチレン基付加によって、過剰粒子数が減少している。つまりメチレン基付加前より付加後の方が、水分子がより欠乏しており、メチレン基が疎水性として働いている。しかし 2-alkyne 水溶液の場合、メチレン基の付加によって過剰粒子数が増加している。すなわち、メチレン基が溶質周囲の水和分子数の増加に関与していることを示している。

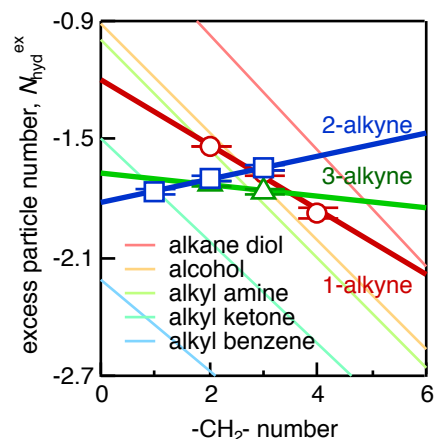


Figure 2. Excess particle number for alkynes and hydrophilic compounds.

**【考察】** メチレン基による溶質周囲の水和数の変化は、Figure 2 内の直線の傾きに対応している。しかし、同じメチレン基が付加されたにも関わらず、傾きに溶質依存性がある。これは各溶質中の官能基 (アルキンの場合: 三重結合炭素) が、水分子に対して異なる水環境を構築していることを示している。その水環境の中に官能基よりも疎水性の強いメチレン基が付加されることで、水分子の欠乏はより促進する (負の傾き)。逆に官能基の疎水性が、付加されるメチレン基よりも強い場合、メチレン基は欠乏を阻害し、水分子の数を増加させる (正の傾き)。ここでは官能基が作り出す水環境にメチレン基がどのように作用するのかを議論し、親水性溶質に対するアルキン水溶液の特異性について言及する。

Figure 2 の傾きに注目すると、アルキン水溶液の傾きは、いずれの親水性溶質よりも小さい。これは親水性溶質に比べ、メチレン基付加に伴うアルキン周囲の水環境変化が小さいことを示している。溶解度においてアルキンの疎水性は他の物質よりも強く、非常に水分子が欠乏した状態である。そこにメチレン基を付加させた場合、メチレン基の疎水性の影響を受ける水分子の数は、親水性溶質周囲の水分子数よりも少ない。したがってアルキン水溶液では、変化量が小さくなり、逆に親水性溶質ではメチレン基による欠乏効果が顕著に現れている。

本研究で最も特徴的な結果は、2-アルキンの正の傾きである。既に示したように、その正の傾きは溶質内の官能基とメチレン基の相対的な疎水性によって説明される。2-アルキンの官能基 (三重結合炭素) がメチレン基よりも強い疎水性を有することで、本研究の水溶液系の中で最も水分子が欠乏する。そのような環境下において疎水性の低いメチレン基は、他の溶質のように水分子を欠乏させることができず、三重結合炭素の疎水性を阻害する。結果的に 2-アルキン水溶液では、メチレン基によって水分子の数が増加する。本知見は、メチレン基が近くの官能基 (環境因子) に依存して、一般的に認識されている水分子の欠乏 (Figure 3A) とは逆に、親水的に振る舞う (Figure 3B) ことを示している。

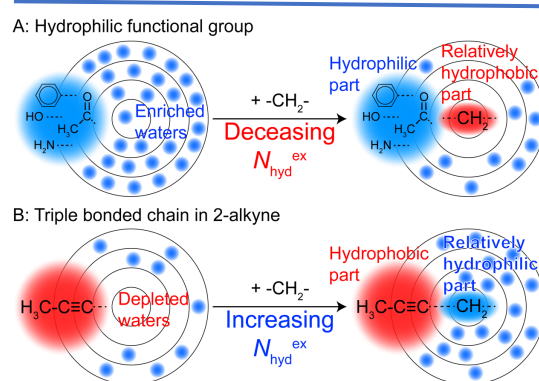


Figure 3. Schematic illustration of decreasing and increasing  $N_{\text{hyd}}^{\text{ex}}$  caused by addition of a  $-\text{CH}_2-$  in (A) hydrophilic compounds and (B) 2-alkyne.