

# 4Pp100 IR 法と *ab initio* MO 法による，ジメチルスルホキシドと水の複合体中に形成される二官能基的水素結合 $S=O\cdots H-(H)O\cdots H-C$ の確認

(福井大工) ○水野 和子，橋田 広人，(産総研) 太田 浩二

**はじめに：** [有機化合物と水]の2成分混合物についての，1) 有機化合物の種類と濃度によって，水の構造がどのように変化するか，2) 疎水性基の溶媒和，すなわち，水和のメカニズム，3) 疎水性水和と呼ばれている，水の高い濃度領域で観測される混合の $\Delta H$  と $\Delta S$  減少の原因，などのミクロレベルでの説明は，興味ある課題である．ジメチルスルホキシド (DMSO) は水と全濃度領域で混合し，しかも水の極性を広い範囲で変化させる．本研究ではこの原因を分光学的方法による実験と *ab initio* MO 法によるシミュレーションの両面から追求した．

**実験：** IR スペクトルは  $CaF_2$  窓板液体セル利用の透過法で，分解能  $1\text{cm}^{-1}$  で測定した．NMRのケミカルシフトは，試料と基準物質溶液のバルクの体積磁化率の差を測定して観測値を補正する，**外部複基準法**によって測定し，濃度の異なる試料のケミカルシフトを unified scale 上で表してある．*ab initio* MO 法による計算は，Gaussian 98 を用いて MP2/6-31G\* レベルで行い，エネルギーの BSSE 補正をした．

**結果と考察：** Fig.1 は，[DMSO/ $H_2O$ ] 2成分混合物中の水プロトンのケミカルシフトの濃度依存性を示す．水のケミカルシフトは広い範囲で変化し， $X_{H_2O}>0.8$  の領域では純水の値よりも大きい．これより，DMSO 周辺の水分子は異常に大きく分極していることがわかった．Fig.2 は DMSO/ $D_2O$  混合物の濃度を変化させたときの C-H 伸縮振動バンドの IR スペクトルを，縦軸にモル吸光係数をとって示した． $D_2O$  濃度の増加，DMSO 濃度の減少につれて，C-H 伸縮振動バンドは高波数側にシフトし，同時に吸収の強さが減少する．アルコール，アセトン，ジオキサン，テトラヒドロフランなどでも同様のブルーシフトと吸収強度の減少が見られた．

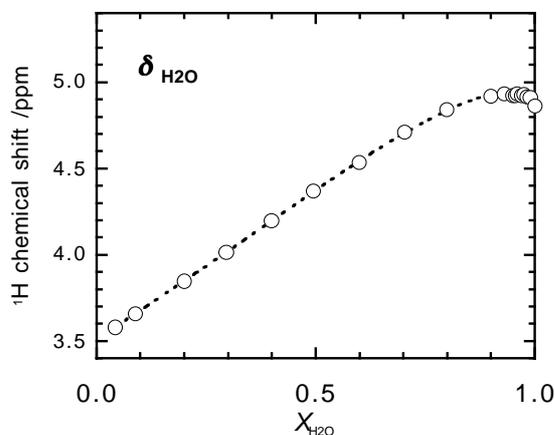


Fig.1, Concentration dependence of  $\delta_{H_2O}$  at 25°C.

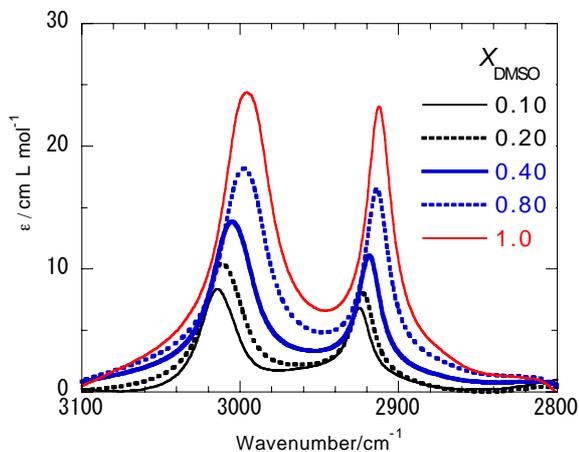


Fig.2, IR spectra of DMSO/ $D_2O$  mixtures .

Fig.2 に見られる C-H 伸縮振動バンドのブルーシフトと吸収強度の減少は、メタンの C-H 基と水分子をはじめとしていくつかの系での C-H...OH<sub>2</sub> について報告された ab initio MO 法計算の結果<sup>1</sup>と一致する分光学的な特徴である。これは、DMSO/D<sub>2</sub>O 混合物で観測された C-H 伸縮バンドのブルーシフトが C-H...OH<sub>2</sub> によることを示唆する。本研究ではこれを確認するために、DMSO と水分子の比を 1:1 から 1:5 まで変化させて、Gaussian 98 による構造最適化とエネルギー計算をした。Fig.3 に 1:1 複合体の最適化された構造と計算の結果を示す。水分子が DMSO と二官能基的に水素結合する >S=O...H-O...H-C を含む 2 組の 6 員環が形成されている。

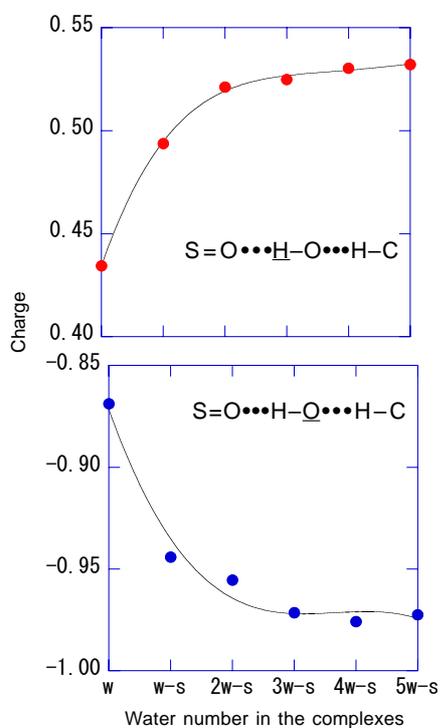
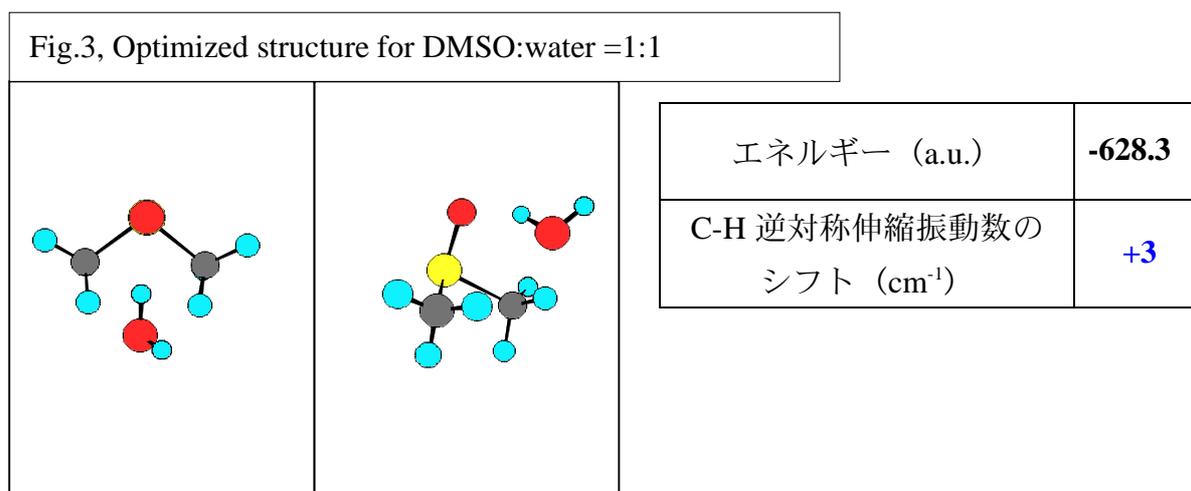


Fig.4, Charges on the hydrogen and the oxygen.

計算より、C-H 基の伸縮振動バンドがブルーシフトする結果を得た。DMSO と水分子の比が 1:5 まで増加する時、22 cm<sup>-1</sup> までの範囲でのブルーシフト値が得られた。これより、実験で観測したブルーシフトが >S=O...H-O...H-C で示される、水分子の bi-functional hydrogen bonds 形成に由来することを確認できた。Fig.4 に、S=O 基と水素結合している水分子 (>S=O...H-O...H-C) の水素と酸素の Mulliken 電荷の大きさを、複合体中の水分子の数に対してプロットしてある。水のダイマー、H<sub>2</sub>O...H-O-H について得られた電荷が 0.473 と -0.927 であることを考えると、DMSO の S=O 基が水の分極と CH 基の水和に寄与していることが明らかである。

1. Gu, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9411.