

# ブトキシエタノール水溶液の過剰エンタルピーと疎水性相互作用

門脇良策\*, 東原秀和\*, 中西浩一郎\*

(昭和63年4月1日受理)

## The molar excess enthalpies and hydrophobic interaction for aqueous solution of butoxyethanols

Ryosaku Kadowaki, Hidekazu Touhara, Koichiro Nakanishi

The molar excess enthalpies for aqueous solutions of 2-butoxyethanol (BE) and 2-*t*-butoxyethanol (*t*-BE) have been measured at 298.15 K over the whole concentration range with a flow microcalorimeter.

All the solutions exhibit negative enthalpies of mixing and the absolute values show  $|H^E(t\text{-BE})| > |H^E(\text{BE})|$ . The enthalpic pair interaction parameters  $h_{xx}$  have been evaluated from the experimental data. All parameters  $h_{xx}$  have large positive values, suggesting the strong hydrophobic interaction in these solutions. The  $h_{xx}$  value of BE is larger than that of *t*-BE, which clearly indicates the orientation dependent contribution to the hydrophobic interaction.

### 1. 緒 言

アルコキシエタノール (ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) は、セロソルブとも呼ばれ、工業的に広く溶剤として用いられている。これらの化合物の水溶液の熱力学的挙動 (体積, 熱容量) は、炭素数の増加とともに規則的に変化する<sup>1), 2)</sup> など、アルキルアルコール水溶液に良く似ている。アルキルアルコールでは、炭素数3までの化合物は室温で水と完全に混合するが、炭素数4以上では *t*-ブチルアルコールを除き水への溶解度は非常に小さくなる。ところがアルキル鎖へエーテル酸素 (-O-) を導入することにより、水への溶解性は大きく増加し、炭素数6のブトキシエタノールまでの同族体は室温で水と完全に混合する。

*n*-ブチルアルコール (*n*-BuOH) と *t*-ブチルアルコール (*t*-BuOH) 水溶液では、両アルコールの炭素数が同じで分子表面積がほぼ等しいにもかかわらず希薄領域での熱力学量に差がみられ<sup>3)-5)</sup>、疎水性水および

疎水性相互作用に対するアルキル基の炭素骨格の形状の違いによる影響が顕著に現れる。ブトキシエタノールの異性体について、このような効果がどのように現れるのかを調べることは、疎水性水和と疎水性相互作用の理解と熱力学的性質との関連を明らかにするうえで非常に興味深い。さらに、エーテル酸素 (-O-) と水酸基 (-OH) をもつことから、2つの親水基の疎水性効果に対する相互の影響についても興味もたれる。以上のことから、2-ブトキシエタノール (BE) および 2-*t*-ブトキシエタノール (*t*-BE) 水溶液について、298.15 K で全組成範囲にわたり過剰エンタルピー  $H^E$  を測定し、希薄領域で部分モル過剰エンタルピー  $\overline{H}_x^{E, \infty}$ 、エンタルピーピリアル係数  $h_{xx}$  を評価した。

### 2. 実 験

測定には LKB2107-121 フローマイクロカロリメータを用い、測定温度は (298.15 ± 0.01) K に保った。混合熱測定システムおよび熱量計の精度などの詳細は以前に報告した<sup>6)</sup> とおりである。試料は、BE (和光純薬・特級)、*t*-BE (東京化成・特級) については、それぞれ理論段数30段の精留塔を用いて減圧蒸留したものを、水については脱イオン水を蒸留したものを、脱ガスして用いた。それぞれの系において、希薄領域 (溶質のモル分

京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町  
〒606

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan

率  $x < 0.03$ ) および濃厚領域 ( $0.5 < x$ ) は、マイクロベックスポンプ (LKB 2132) および熱量計セルの流量制限のため、希釈熱を測定し間接的に過剰エンタルピーを算出した。なお、希釈熱測定は、 $0.004 < x < 0.03$ ,  $x < 0.005$  では、それぞれ  $x \approx 0.2$  および  $x \approx 0.008$  の溶液を水で希釈して行った。 $0.5 < x$  の組成範囲では、 $x \approx 0.2$  の溶液を BE または  $t$ -BE で希釈した。また、希釈後の濃度計算に必要な溶液の密度については、BE-H<sub>2</sub>O 系については文献値を<sup>7)</sup>、 $t$ -BE-H<sub>2</sub>O 系については  $t$ -BE の密度とともに測定したものをを用いた。希釈熱測定により間接的に求めた値は、直接測定した値と良く一致した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 過剰エンタルピー $H^E$

BE (1) および  $t$ -BE (1)+H<sub>2</sub>O (2) 系の 298.15 K における  $H^E$  の測定結果を Table 1 および Fig. 1 に

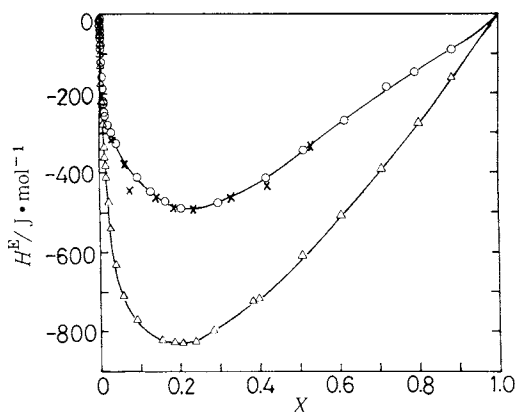


Fig. 1 Excess enthalpies at 298.15 K for (1-x) H<sub>2</sub>O : (O, X), xCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; ( $\Delta$ ), x(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. Values (X) for H<sub>2</sub>O+BE system are taken from ref. 8.

示す。BE-H<sub>2</sub>O 系については、Pathak らの測定結果<sup>8)</sup> もあわせて Fig. 1 に示した。いずれの系においても全組成範囲で発熱混合 ( $H^E < 0$ ) しており、その絶対値は  $|H^E(t\text{-BE})| > |H^E(\text{BE})|$  であった。アルキルアルコールでは、全組成範囲で発熱混合するのはメタノールとエタノールのみであり、特にアルコール高濃度でのエーテル酸素の影響が大きいことがわかる。

#### 3.2 部分モル過剰エンタルピー $\bar{H}_i^E$

いずれの系も  $H^E$  vs.  $x$  曲線は非常に非対称的である。また、今回の研究の目的上、希薄領域に測定データ数が

Table 1 Experimental values of the molar excess enthalpies of BE(1),  $t$ -BE(1) + H<sub>2</sub>O(2) system at 298.15 K.

BE - H <sub>2</sub> O		$t$ -BE - H <sub>2</sub> O	
$X_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$X_1$	$H^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0004	-7.17	0.0003	-7.69
0.0007	-13.51	0.0007	-14.71
0.0011	-19.31	0.0010	-21.12
0.0014	-24.52	0.0012	-26.98
0.0017	-29.42	0.0015	-32.41
0.0024	-41.67	0.0021	-46.26
0.0032	-54.47	0.0030	-64.83
0.0042	-71.43	0.0036	-77.43
0.0045	-76.53	0.0038	-80.99
0.0051	-85.72	0.0047	-100.7
0.0055	-91.23	0.0050	-107.9
0.0063	-104.6	0.0057	-121.8
0.0071	-117.0	0.0067	-141.8
0.0082	-132.2	0.0081	-169.8
0.0093	-147.4	0.0089	-184.7
0.0105	-165.0	0.0107	-219.9
0.0129	-193.5	0.0140	-278.4
0.0163	-226.4	0.0171	-331.6
0.0192	-246.3	0.0188	-358.6
0.0224	-257.8	0.0220	-406.7
0.0296	-280.3	0.0272	-471.8
0.0368	-296.2	0.0277	-472.1
0.0497	-325.7	0.0344	-537.9
0.1009	-412.9	0.0453	-626.1
0.1330	-449.5	0.0664	-708.6
0.1688	-471.6	0.0964	-769.1
0.2066	-487.1	0.1595	-818.3
0.3050	-473.6	0.1917	-823.9
0.4286	-410.1	0.2122	-827.2
0.5202	-338.3	0.2442	-820.5
0.6262	-262.2	0.2877	-793.6
0.7332	-180.0	0.3890	-721.7
0.8000	-140.5	0.4024	-713.3
0.8856	-82.5	0.5063	-611.5
		0.6069	-505.0
		0.7103	-391.4
		0.8053	-270.5
		0.8892	-159.8

偏っている。このため、特に希薄領域について、(1a)式、(1b)式のいずれでも平滑化することができなかった。そこで、 $0.05 \leq x \leq 1.0$  の組成範囲について、BE-H<sub>2</sub>O 系に対しては(1a)式を、 $t$ -BE-H<sub>2</sub>O 系

に対しては(1b)式を用いて最小二乗 fitting し、部分モル過剰エンタルピーを求めた。

$$H^E = x(1-x) \sum_{i=0}^n A_i (2x-1)^i / [1-k(2x-1)] \quad (1a)$$

$$H^E = x(1-x) \sum_{i=0}^n A_i' x^i \quad (1b)$$

ここでA, A' は係数であり, k は skewing factor (-1 ≤ k ≤ 1) である。得られた結果を Fig. 2 に, また係数A, A', skewing factor k および根平方偏差σ, 根平方偏差%σ<sub>p</sub>をTable 2に示す。

Fig. 2よりx > 0.35の領域では $\bar{H}_1^E$ ,  $\bar{H}_2^E$ が組成に依存せずほぼ一定値を示していることがわかる。この領域は, Larkin<sup>9)</sup>が指摘しているように, 微視的なクラ

Table 2 Values of coefficients for equation (1a) and (1b) at 298.15 K.

	BE - H <sub>2</sub> O	t-BE - H <sub>2</sub> O
A <sub>0</sub>	-1.420×10 <sup>3</sup>	-5.052×10 <sup>4</sup>
A <sub>1</sub>	6.311×10 <sup>2</sup>	2.984×10 <sup>5</sup>
A <sub>2</sub>	-1.727×10 <sup>2</sup>	-8.279×10 <sup>5</sup>
A <sub>3</sub>	-1.972×10 <sup>3</sup>	1.224×10 <sup>6</sup>
A <sub>4</sub>	4.743×10 <sup>1</sup>	-9.259×10 <sup>5</sup>
A <sub>5</sub>	2.637×10 <sup>3</sup>	2.808×10 <sup>5</sup>
k	-0.75	-
σ	4.27	3.88
σ <sub>p</sub>	2.20	1.74

$$\sigma = [ \sum \{ H^E - H^E(\text{calc.}) \}^2 / \text{J}^2 \text{mol}^{-2} n ]^{1/2}$$

$$\sigma_p = 100 [ \sum \{ H^E / H^E(\text{calc.}) - 1 \}^2 / n ]^{1/2}$$

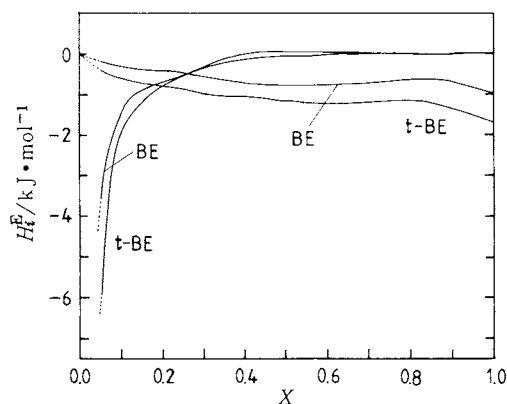


Fig. 2 Partial molar excess enthalpies at 298.15 K for (1-x)H<sub>2</sub>O + : xCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; x(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

スター相と水と溶質のランダム混合相との間での動的平衡が成立した微視的擬似2相領域と考えられる。アルキルアルコールでは, アルキル鎖がエタノール以上になるとこういった領域が現れるが, プトキシエタノールではこの現象がより顕著であり, 疎水性相互作用による会合をしやすいことを示している。

### 3.3 過剰エンタルピーのビリアル展開

溶質Xの重量モル濃度をm<sub>x</sub>とすると, 2成分系溶液のエンタルピーH(m<sub>x</sub>)は次のようにビリアル展開式で書くことができる<sup>4,5,10)</sup>

$$H(m_x) = H_w^0 + m_x \bar{H}_x^0 + h_{xx} m_x^2 + h_{xxx} m_x^3 + \dots \quad (2)$$

ここでH<sub>w</sub><sup>0</sup>は1 kgあたりの純溶媒のエンタルピー,  $\bar{H}_x^0$ は溶質Xの無限希釈状態における部分モルエンタルピーであり, h<sub>xx</sub>, h<sub>xxx</sub>はそれぞれ溶質分子の二体および三体間相互作用を反映するパラメータであり, エンタルピービリアル係数と呼ばれる。また, 溶液の過剰エンタルピーH<sup>E</sup>(m<sub>x</sub>)は次のように書ける。

$$H^E(m_x) = H(m_x) - (H_w^0 + m_x H_x^0) \quad (3)$$

ここでH<sub>x</sub><sup>0</sup>は純溶質Xのモルエンタルピーである。

(2), (3)式より

$$H^E(m_x) = (\bar{H}_x^0 - H_x^0) m_x + h_{xx} m_x^2 + h_{xxx} m_x^3 + \dots \quad (4)$$

したがって

$$H^E(m_x) / m_x = (\bar{H}_x^0 - H_x^0) + h_{xx} m_x + h_{xxx} m_x^2 + \dots \quad (5)$$

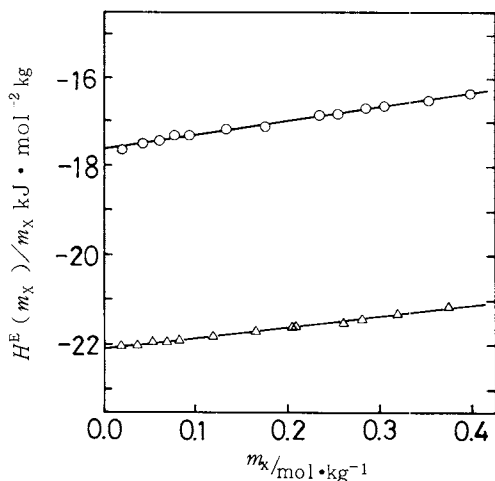


Fig. 3 Plots of pair interaction parameters.

$H^E/m_x$  vs.  $m_x$

O, = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH  
 Δ, = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

Table 3 Pair interaction parameters  $h_{xx}$  and partial molar excess enthalpies at infinite dilution  $\bar{H}_x^{E,\infty}$ , at 298.15 K.

System	$\bar{H}_x^{E,\infty}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$h_{xx}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-2}\text{kg}$
BE - H <sub>2</sub> O	-17.63	3.19
<i>t</i> -BE - H <sub>2</sub> O	-22.08	2.48
<i>n</i> -BuOH - H <sub>2</sub> O	-9.21 <sup>a</sup>	2.09 <sup>b</sup>
<i>t</i> -BuOH - H <sub>2</sub> O	-17.20 <sup>a</sup>	1.51 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Reference 3.

<sup>b</sup> Reference 4.

(5)式より  $h_{xx}$  は三次以上の項が十分無視できる希薄領域で  $H^E(m_x)/m_x$  を  $m_x$  に対してプロットした際得られる直線の勾配に相当する。またこれを  $m_x \rightarrow 0$  に外挿した値は、無限希釈状態における溶質 X の部分モル過剰エンタルピー  $-\bar{H}_x^{E,\infty}$  に相当する。得られた結果を *n*-BuOH および *t*-BuOH の結果<sup>3),4)</sup> とともに Table 3 に示す。

ここで  $h_{xx}$  の持つ意味について簡単に触れておく。McMillan-Mayer 理論<sup>11)</sup>により、溶液の浸透圧  $\Pi$  を溶液濃度でビリアル展開したときの第2ビリアル係数  $B_2^*$  は溶質間の平均力のポテンシャルを用いると(6)式のように書け、これを反発項  $R$  と引力項  $A$  に分離する。<sup>12)</sup> (7)式)

$$\begin{aligned}
 B_2^* &= -\frac{1}{2V} \int \{ \exp[-\beta W^{(2)}(R_1, R_2)] - 1 \} dR_1 dR_2 \quad (6) \\
 &= -\frac{1}{2V} \int_0^{a_{12}} \{ \exp[-\beta W^{(2)}(R_1, R_2)] - 1 \} dR_1 dR_2 \\
 &\quad - \frac{1}{2V} \int_{a_{12}}^{\infty} \{ \exp[-\beta W^{(2)}(R_1, R_2)] - 1 \} dR_1 dR_2 \\
 &= \frac{1}{L} (R_2 - A_2) \quad (7)
 \end{aligned}$$

ここで  $a_{12}$  は溶質分子間の最近接距離、 $\beta = 1/k_B T$  であり、 $L$  はアボガドロ数である。一方、溶媒の活量係数を同様にビリアル展開したときの第2ビリアル係数  $B$  は、(7)式の引力項  $A_2$  に関連づけられる。 $h_{xx}$  は Gibbs-Helmholtz の関係を用いると、 $B$  と次のような関係がある。

$$\left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_p = \frac{h_{xx}}{RT^2} \quad (8)$$

アルキルアルコール、アミンでは  $A_2$  は正であり炭素鎖が長くなるにつれて大きくなり、その値は炭素鎖が同じであれば親水基の種類によらずほぼ同じ大きさである<sup>12)</sup>。以上より、 $h_{xx}$  は疎水性相互作用を反映する量と考えることができる。 $h_{xx} > 0$  すなわち  $(\partial B/\partial T)_p > 0$ 、というのは、温度の上昇にともない二体間引力が増加し、疎水性相互作用が安定化することを示している。

$h_{xx}$  の値は BE、*t*-BE とともに正で大きな値であり、 $h_{xx}(\text{BE}) > h_{xx}(\textit{t}\text{-BE})$  であった。アルコキシアルコールの  $h_{xx}$  値にはエーテル酸素(-O-)の影響が少しは含まれていると考えられるので、単純にアルキルアルコールの値と比べることはできないが、*n*-BuOH、*t*-BuOH の値に比べ、BE、*t*-BE のそれがかかなり大きいことより、ブトキシエタノール水溶液における疎水性相互作用は、対応するアルキルアルコール水溶液よりかなり強いと考えられる。このことは、BE 水溶液の熱容量測定の結果からも支持される<sup>2)</sup>。

また炭素骨格の違いについて、 $h_{xx}(\text{BE}) > h_{xx}(\textit{t}\text{-BE})$  という結果はアルキルアルコールで  $h_{xx}(\textit{n}\text{-BuOH}) > h_{xx}(\textit{t}\text{-BuOH})$  と同じ傾向である。さらに、アルキルアルコールで1-プロパノール(1-PrOH) ( $h_{xx}$ : 870 J mol<sup>-2</sup> kg) と2-プロパノール(2-PrOH) ( $h_{xx}$ : 905 J mol<sup>-2</sup> kg) の  $h_{xx}$  値には差がみられない。つまり、炭素数が4のアルキル鎖になると疎水性相互作用に与える疎水基の形(分子の形)の影響がみうけられる。1-PrOH と2-PrOH では分子中で水酸基-OH の位置の違いはあるが、炭素骨格そのものは同じ形であり疎水性相互作用に大きな差はみられない。しかし、*t*-BuOH と *n*-BuOH の炭素骨格については、前者は球状の疎水基(アルキル鎖)であるのに対し、後者は棒状といった大きな違いがある。それぞれ2分子を最大限に接触させようとする場合、球状よりも棒状の方が接触面積が大きくなることは容易にわかる。この効果が疎水性相互作用に大きく影響し、*n*-BuOH の  $h_{xx}$  値が *t*-BuOH のそれより大きくなると考えることができる。

アルコキシアルコールについても、BE と *n*-BuOH、*t*-BE と *t*-BuOH の差がだいたい同じであることより同様の考察が可能である。つまり、ブトキシエタノールにおいても *n*-Bu 基と *t*-Bu 基の形状の差がそのまま疎水性相互作用の大きさに反映しているといえる。また、BE、*t*-BE の  $h_{xx}$  値がそれぞれ *n*-BuOH、*t*-BuOH のそれよりも大きいのは、-OH にかわる -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH の疎水性相互作用への寄与が大きいことを示唆している。

無限希釈状態における溶質 X の部分モル過剰エンタルピー  $-\bar{H}_x^{E,\infty}$  の値は、ある程度は水構造促進の度合すなわち疎水性水和の現象を反映していると考えられるが、純溶質による情報をも含んでいるので、厳密には(9)式による水和エンタルピー  $H_{\text{solv}}$  を用いて議論することが必要である。

$$H_{\text{solv}} = \bar{H}_x^{E,\infty} - H_v \quad (9)$$

ここで  $H_v$  は純溶質の蒸発エンタルピーである。現段階では蒸発エンタルピーの測定がなされていないのはつき

りしたことは言えないが、Kusanoらが報告している<sup>13)</sup> アルコキシアルコールについての沸点と蒸発エンタルピーの相関から推測すると、その絶対値  $|H_{\text{solv.}}|$  は、

$$|H_{\text{solv.}}(t\text{-BE})| > |H_{\text{solv.}}(\text{BE})|$$

になる。これはアルキルアルコールで

$$|H_{\text{solv.}}(t\text{-BuOH})| > |H_{\text{solv.}}(n\text{-BuOH})|$$

となるのと同じ傾向であり、 $t\text{-BuOH}$ 、 $t\text{-BE}$ はそれぞれ  $n\text{-BuOH}$ 、 $\text{BE}$ より水を構造化しやすいといえる。すなわち、 $t\text{-Bu}$ 基といった特徴的な形が水を構造化しやすいのではないかと考えられる。

## 文 献

- 1) K. Kusano, J. Suurkuusk, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics* **5**, 757 (1973).
- 2) G. Roux, G. Perron, J.E. Desnoyers, *J. Solution Chem.* **7**, 639 (1978).
- 3) C.V. Krishnan, H.L. Friedman, *J. Phys. Chem.* **73**, 1572, (1969).
- 4) H.L. Friedman, C.V. Krishnan, *J. Solution Chem.* **2**, 119 (1973).
- 5) F. Franks, M. Pedley, D.S. Reid, *J.C.S. Faraday Trans. I* **72**, 359 (1976).
- 6) M. Denda, H. Touhara, K. Nakanishi, *J. Chem. Thermodynamics* **19**, 539 (1987).
- 7) Y. Shindo, K. Kusano, *J. Chem. Eng. Data* **24**, 106 (1979).
- 8) G. Pathak, S.S. Katti, S.B. Kulkarni, *Indian J. Chem.* **8**, 444 (1970).
- 9) J.A. Larkin, *J. Chem. Thermodynamics* **7**, 137 (1975).
- 10) J.E. Desnoyers, G. Perron, L. Avédikian, J.-P. Morel, *J. Solution Chem.* **5**, 631 (1976).
- 11) W.G. McMillan, J.E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **13**, 276 (1945).
- 12) J.J. Kozak, W.S. Knight, W. Kauzmann, *J. Chem. Phys.* **48**, 675 (1968).
- 13) K. Kusano, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.* **25**, 219 (1971).