


 解説

## 高压溶解度から見た疎水性分子の部分モル体積

澤村 精治

(受取日：2009年11月10日，受理日：2010年1月5日)

### High Pressure Solubility and Partial Molar Volume of Hydrophobic Hydration

Sawamura Seiji

(Received Nov. 10, 2009; Accepted Jan. 5, 2010)

Partial molar volumes of hydrophobic solutes such as alkylbenzenes, naphthalene, etc. in water estimated from high-pressure solubility have been reviewed. We found positive volume changes ( $\Delta_{\text{hh}}V$ ) for the hydrophobic hydration though only negative ones have been observed for a long time since Kauzmann (1959), and also found that the  $\Delta_{\text{hh}}V$  increases changing the sign from negative to positive as a rotational diameter of the solutes increases from methylene group (0.50 nm) to anthracene (0.67 nm). Another feature for the hydrophobic hydration is negative isothermal compressibility of the partial molar volume of hydrophobic solutes in water. But we found it is positive for naphthalene, anthracene, etc. in water. These results make us see the hydrophobic hydration in perspective. High-pressure solubility is an useful method to estimate the partial molar volume for insoluble solutes, *e.g.*, naphthalene in water, for which a vibrating-tube densitometer is useless.

Keywords: High Pressure; Solubility; Partial Molar Volume

#### 1. はじめに

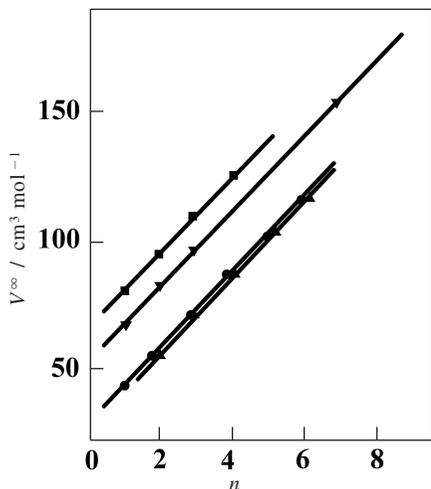
著者はこれまで $\text{NaCl}^{1)}$ 、 $\text{C}_{60}^{2)}$ 、アミノ酸<sup>3,4)</sup>など単純で典型的な物質の高压溶解度を測定してきた。<sup>5)</sup>今回は水中の炭化水素の高压溶解挙動を紹介し、そこから得られる疎水性水和についての最近の話題を紹介する。熱力学によると、自由エネルギーの温度勾配がエントロピーである( $(\partial G/\partial T)_p = -S$ )のに対応して圧力勾配は体積である( $(\partial G/\partial p)_T = V$ )。そこで今回は主に疎水性水和の部分モル体積について言及する。最初に現在までに知られている常圧下の疎水性水和の部分モル体積挙動についてレビューする。なお、高压溶解度の測定方法については文献5)に詳細に記述しているのでそれを参照して頂きたい。

#### 2. 常圧下での疎水性水和に伴う体積変化

1959年にKauzmann<sup>6)</sup>が疎水性結合を提唱して以来、疎水性水和に伴うエントロピー減少や熱容量増加だけでなく、体積減少も注目されてきた。この疎水性水和に伴う体積変化( $\Delta_{\text{hh}}V$ )は、(1)式のように水中の疎水性分子の部分モル体積( $V_{\text{w}}^{\infty}$ )と疎水性溶媒中の部分モル体積( $V_{\text{oil}}^{\infty}$ )の差に相当する。

$$\Delta_{\text{hh}}V = V_{\text{w}}^{\infty} - V_{\text{oil}}^{\infty} \quad (1)$$

部分モル体積は通常密度の濃度勾配から見積もられるが、水中のナフタレンのように溶解度が小さい場合、十分な濃度範囲がとれないので測定誤差が発散して不可能になる。



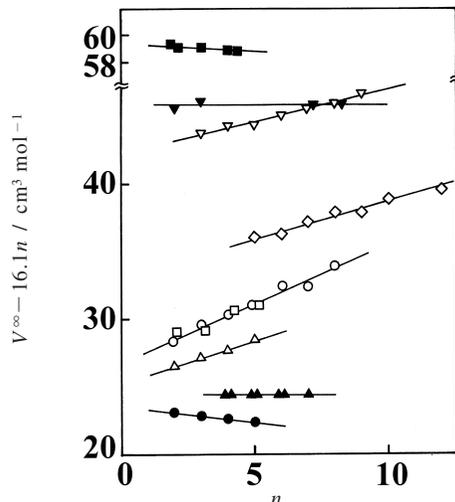
**Fig. 1**  $V^\infty$  of aliphatic compounds in water at 0.10 MPa and 298.2 K.

●,  $H(CH_2)_nOH^8)$ ; ▲,  $HO(CH_2)_nOH^9,10)$ ;  
■,  $H(CH_2)_nOC_2H_4OH^{11,12)}$ ; ▼,  $H(CH_2)_nNH_3Br^{13)}$ .

やむを得ず疎水性分子の末端に親水基をつけた化合物での密度測定がたくさん行われた。特に振動式の密度計が開発されてから飛躍的に測定例が増えた。<sup>7)</sup>

**Fig. 1** はアルキル鎖の末端に水酸基などの親水基をつけた一連の化合物の水中の部分モル体積をメチレン基の数  $n$  に対してプロットしたものである。すべての系列で直線関係がみとめられ、その勾配はおおよそ  $16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  である。この値はメチレン基の部分モル体積とみなすことができる。

**Fig. 2** も一連の直鎖炭化水素鎖を持つ有機化合物の部分モル体積  $V^\infty$  をメチレン基の数に対してプロットしたものであるが、直線の傾きの違いを明確にするために、部分モル体積からメチレン基の数に応じた値  $16.1n$  ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) を差し引いてプロットしてある。またこの図には疎水性溶媒中での測定値も白抜ききの記号でプロットしてある(黒は水中の値)。直線の傾きが正の値であるのはメチレン基の固有の部分モル体積が  $16.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  より大きいことを意味している。この図でみると溶媒が水の場合は直線の勾配がゼロか負であり、疎水性溶媒中では正の値と2分される。結局、疎水性溶媒中では  $16.4 \sim 16.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  であるのに対して、溶媒が水の場合は  $15.7 \sim 16.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  であり、(1)式で定義される疎水性水和に伴う体積変化が、メチレン基の場合  $-0.3 \sim -1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  と負の値になる。この事実をもとに Kuzmann (1959) 以来半世紀の間疎水性水和に伴う体積変化は負の値であるといわれてきた。<sup>19)</sup> この負の値について Kuzmann はクラスレートハイドレート類似構造で水和しているためと考えていたようであるが、溶質と溶媒の



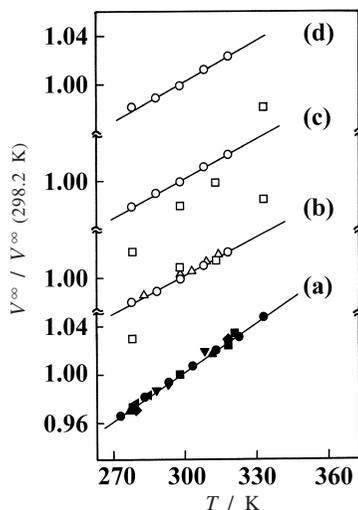
**Fig. 2**  $(V^\infty - 16.1n)$  vs.  $n$  for several organic compounds at 0.10 MPa and 298.2 K.<sup>13)</sup>

○,  $H(CH_2)_nOH$  in  $CCl_4^{14)}$ ; □,  $H(CH_2)_nOH$  in benzene<sup>15)}; △,  $H(CH_2)_nOH$  in  $C_2H_5OH^{15)}$ ; ▼,  $H(CH_2)_nBr$  in  $CCl_4^{16)}$ ; ◇,  $H(CH_2)_nH$  in  $CCl_4^{17)}$ ; ●,  $H(CH_2)_nOH$  in  $H_2O^8)$ ; ▲,  $HO(CH_2)_nOH$  in  $H_2O^9,10)}$ ; ■,  $H(CH_2)_nOC_2H_4OH$  in  $H_2O^{11,12)}$ ; ▼,  $H(CH_2)_nNH_3Br$  in  $H_2O^{18)}$ .</sup>

分子サイズと充填率で尺度化した単純な液体モデル (Scaled particle theory) では、特別な水和構造を前提とすることなく、単に水が他の溶媒より分子サイズが小さいことから、疎水性水和に伴う体積変化が負になることが説明できるとしている。<sup>20)</sup>

### 3. 常圧下での疎水性分子の部分モル体積の体膨張率

**Fig. 1** と **Fig. 2** は 298.15 K での  $V^\infty$  の値であるが、当然温度に依存するはずである。メチレン基 ( $-CH_2-$ ) を含む一連の化合物について様々な温度での水の中での部分モル体積へのメチレン基の寄与を見積もり、**Fig. 3** で温度に対してプロットした。ただしここでは 298.2 K での値に対する比としてプロットしてある。またアルキルベンゼンの部分モル体積もプロットしてある。いずれの部分モル体積も温度の上昇と共に直線的に増加している。その増加率を体膨張率  $\alpha^\infty \equiv [(\partial V^\infty / \partial T)_p / V^\infty]$  として表すと、298.2 K のメチレン基で  $(1.33 \pm 0.06) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 、ベンゼンで  $1.03 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 、トルエンで  $1.08 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 、エチルベンゼンで  $1.12 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  である。これらの体膨張率はトルエンなどの純液体炭化水素の体膨張率 (おおよそ  $1 \sim 2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) と大差なく、水の体膨張率 ( $0.25 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) よりは数倍大きい。



**Fig.3** Temperature dependence of  $V^\infty$  of  $-\text{CH}_2-$  group (a), benzene (b), toluene (c), and ethylbenzene (d) in water at 0.10 MPa, normalized to 298.2 K.<sup>21)</sup>

●,  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ <sup>8-10,22-24)</sup>; ▲,  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$ <sup>25)</sup>; ■,  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3\text{Cl}$ <sup>25)</sup>; ▼,  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3\text{Br}$ <sup>18)</sup>; ◆,  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ <sup>11,12)</sup>; ◀,  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ <sup>9,10)</sup>; ○, Ref. 26; □, Ref. 27; △, Ref. 28.

#### 4. 常圧下での疎水性分子の部分モル体積の圧縮率

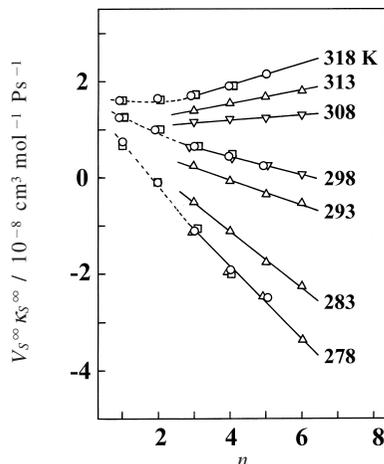
疎水性基の部分モル体積の等温圧縮率,

$$\kappa_T^\infty [\equiv -(\partial V^\infty / \partial p)_T / V^\infty]$$

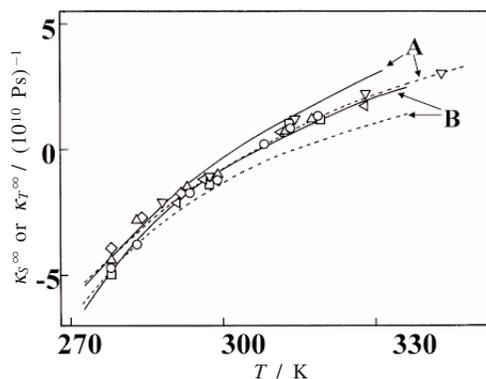
についてはこれまでほとんど測定されていない。むしろ部分モル体積の断熱圧縮率

$$\kappa_S^\infty [\equiv -(\partial V^\infty / \partial p)_S / V^\infty]$$

が音速の測定から多く見積られている。**Fig.4**は脂肪酸アルコールの場合について $V^\infty \kappa_S^\infty$ をメチレン基の数に対してプロットしたものである。ここでもメチレン基の $V^\infty \kappa_S^\infty$ への加成性が認められる。この直線の傾きからメチレン基の $\kappa_S^\infty$ を見積り、**Fig.5**で温度に対してプロットした。**Fig.5**ではアラニンとフェニルアラニンの $V^\infty \kappa_S^\infty$ の差から見積ったフェニル基についてもプロットしてある。いずれも温度と共に上昇し低温では負の圧縮率を示すことに注目すべきである。すなわち低温で加圧すると疎水基の部分モル体積は膨張するのである。同様の図 ( $V^\infty \kappa_S^\infty$ - $T$ 曲線)はChalikianらによっても報告されている。<sup>34)</sup> 等温圧縮率でどうなるか気になる場所であるが、それにはメチレン基の部分モル



**Fig.4**  $V^\infty$  vs.  $n$  for  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  in water at 0.10 MPa.<sup>13)</sup> ○, Ref. 29; □, Ref. 30; △, Ref. 9; ▼, Ref. 31.



**Fig.5** Adiabatic ( $\kappa_S^\infty$ ) and isothermal ( $\kappa_T^\infty$ ) compressibilities of the partial molar volume in water at 0.10 MPa.<sup>21)</sup> A, methylene group; B, phenyl group<sup>30,32)</sup>; ·····,  $\kappa_S^\infty$ ; —,  $\kappa_T^\infty$ . Plots are  $\kappa_S^\infty$  for methylene groups (○,  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ <sup>9,29-31)</sup>; △,  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ <sup>4,29,31)</sup>; □,  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ <sup>11)</sup>; ◇,  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ <sup>31)</sup>; ▼,  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ <sup>30,32)</sup>; ◀,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ <sup>33)</sup>

熱容量 ( $88.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )を用いて $\kappa_S^\infty$ から $\kappa_T^\infty$ に変換する。<sup>21)</sup> その結果も**Fig.5**にあわせて示した。 $\kappa_T^\infty$ と $\kappa_S^\infty$ でそれほど大きな違いが無いことが分かる。フェニル基についても単位分子量当りの $C_p^\infty$ はメチレン基とかわらないので同様である。結局、フェニル基も含めて疎水基の $\kappa_T^\infty$ は低温では負になることがわかる。

溶媒が溶質と同じ分子であれば圧縮率は必ず正になるの

で、負の圧縮率は何かの（特別な）溶質-溶媒間相互作用が寄与していることになる。部分モル体積の負の圧縮率は疎水性分子だけでなく、イオン<sup>35)</sup>やアミノ酸<sup>32)</sup>でも普通に観測される現象である。この場合、圧力上昇による溶媒の誘電率増加のための脱電縮効果が寄与していると言われている。

### 5. アルキルベンゼンの水への高圧溶解挙動

以上で常圧での水中の疎水性分子の部分モル体積の温度依存性と圧力勾配までわかったが、部分モル体積の加圧にともなう膨張(負の圧縮率)はどこまで続くのであろうか、気になるところである。そこで我々はKauzmannらの研究を引き継いだ形で、<sup>13)</sup> アルキルベンゼンの高圧溶解度を測定した。エチルベンゼンの場合の結果をFig.6に示す。温度圧力に対してかなりゆがんだ曲面になっている。トルエン、プロピルベンゼンでも同様のゆがんだ曲線が描けた。溶解度の等温曲線を見ると200 MPa付近で極大を持っていることがわかる。エチルベンゼンの溶解度は小さいので活量係数を1と見なすことができ、また溶質への水の溶解を無視すると、溶解度の圧力勾配から、(2)式を用いて溶解に伴う体積変化 $\Delta_{sol}V^0$ が見積もられる。この体積変化は(3)式に示すようにエチルベンゼンの水中の部分モル体積（溶解度が小さいので無限希釈と同じと見なせる）と溶質のモル体積 $V^*$ の差に相当する。

$$(\partial \ln x_s / \partial p)_T = \Delta_{sol}V^0 / RT \quad (2)$$

$$\Delta_{sol}V^0 = V_w^\infty - V^* \quad (3)$$

この体積変化は、エチルベンゼンでは溶質そのものが疎水性液体であるので溶解に伴う体積変化そのものが、エチルベンゼンの疎水性水和に伴う体積変化とみなせる。そうしてみると、常圧下では溶解度の圧力勾配は正の値であり、

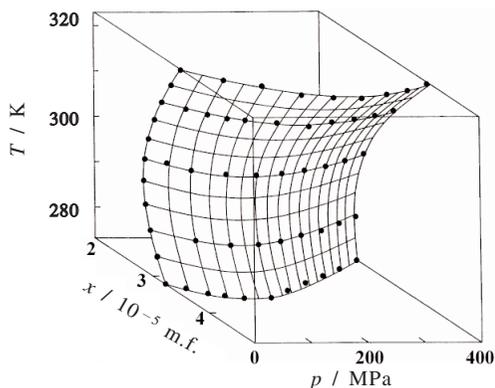


Fig.6 Solubility of ethylbenzene in water.<sup>21)</sup>

(2)式より疎水性水和に伴う体積変化は負であることがわかる。ところが200 MPaを越えた高圧側では反転して正の値になる。Kauzmannは疎水性水和の体積変化が負であることを根拠にしてタンパク質の圧力変性への疎水性水和の重要性を提案していたが、高圧側での圧力変性に対しては話が合わなくなる。また、溶媒の分子サイズの違いから剛体球モデルでは水中の部分モル体積が小さいことで疎水性水和の負の体積変化を説明していたが、<sup>20)</sup> 200 MPa以上では説明できないことになる。

### 6. 水中のエチルベンゼンの部分モル体積の温度-圧力曲面

(3)式の右辺第2項 $V^*$ はエチルベンゼンのモル体積である。この値は数百MPaの高圧力下でも0.1%以下の精度で容易に測定できる。そこで(2)式から溶解に伴う体積変化 $\Delta V_{sol}^0$ を見積もり、 $V^*$ とから水中のエチルベンゼンの高圧力下での部分モル体積 $V_w^\infty$ を見積もることが可能になる。結果をFig.7に示す。この場合もかなり歪んだ曲面になっていることがわかる。特に低温低圧部では圧縮率が負となり歪みが著しい。その他の領域では、熱膨張と加圧による圧縮という一般の液体と同様の挙動を示している。同様の歪んだ図はトルエンとプロピルベンゼンでも観測された。<sup>21)</sup> 常圧ではFig.5で示したように低温で負の圧縮率がよく知られていたが、Fig.7をみると低温の273 Kでの $V_w^\infty-p$ 曲線が50 MPa付近で極大になっており、常圧で知られていた負の圧縮率もせいぜいこの程度の圧力までであろうと推測できる。

Kharakozは20 MPaまでの断熱圧縮率の測定から、タンパク質のnativeの $V^\infty$ は単調に減少するのに対し、unfoldedの $V^\infty$ は70 MPaで極大となることを推定している。<sup>36)</sup> このunfoldedの $V^\infty$ の極大はFig.7の部分モル体積の極大によく似ており、unfoldedの体積挙動に対して疎水性水和の寄与が大きいことを示唆しているかもしれない。3章で疎水性

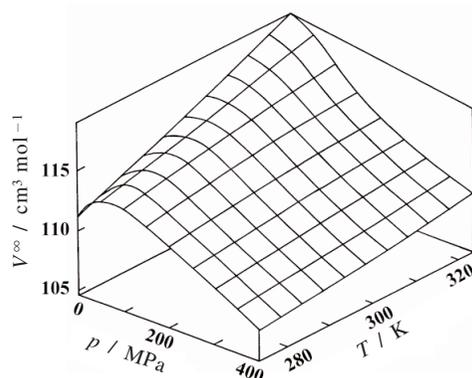


Fig.7 Partial molar volume of ethylbenzene in water.<sup>21)</sup>

分子の水中の部分モル体積の常圧の膨張係数は通常の有機溶媒の膨張係数と大差ないと述べたが、**Fig.7**のように常圧だけでなく高圧も含めた広い範囲の体積挙動として眺めると、常圧付近での曲面のゆがみが大きいことからして、あきらかに常圧での部分モル体積の膨張係数は大きくみえる。

熱力学的にはモル体積の圧縮率が負であることは有り得ないことであるが、部分モル体積では溶媒の存在が無視できなくなるので事情が異なってくる。仮に部分モル体積が溶質からの寄与と溶媒からの寄与に分けられるとすると、後者は溶質を水に入れたとき、溶質周囲の水分子が「水和水分子」に変わったための体積変化であり、純水のモル体積を  $V_b$ 、水と領域にある水のモル体積を  $V_h$ 、水和領域にある水分子の数を  $N$  とおくと、その寄与は  $N(V_h - V_b)$  となる。溶質を溶媒中に入れるときの排除体積を  $V_{ex}$  とすると部分モル体積は(4)式のように表現される。<sup>37)</sup>

$$V^\infty = V_{ex} + N(V_h - V_b) \quad (4)$$

$N$  の値は明確ではないが、後述のようにクラスレート類似の水和構造を想像して、第一水和殻の水分子数を  $N$  とすると、例えばエチルベンゼンを溶質とした場合、その数はおおよそ36であると計算機シミュレーションから見積もられている。<sup>38,39)</sup> この値を用いると、水和領域の体積は溶質1 molあたりおおよそ648 cm<sup>3</sup> ( $=NV_b = 18 \times 36$ )になる。一方で、エチルベンゼンの  $V_{ex}$  はモル体積123 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> に近いであろうと想像できる。この値と比べると  $NV_b$  はかなり大きい値である。 $NV_b$  も同様に大きいであろう。

以上のような分け方をすると、一般に物質の体積は加圧によって収縮することから、 $V_{ex}$ 、 $V_b$ 、 $V_h$  も圧縮されると考えるのが素直であり、これらの圧縮率が負になるとは考えにくい。結局、部分モル体積の負の圧縮率は、(4)式の  $(V_h - V_b)$  からの寄与とするのが最も素直であろう。すなわち水和水のほうが純水よりも圧縮されにくければ、(4)式の  $(V_h - V_b)$  は加圧によってより大きくなり、部分モル体積は加圧によって膨張することになる。**Fig.7** をみるとこの寄与は低温ほど顕著であるように見えるが、これは水（バルク水）の圧縮率が低温ほど大きいことによると考えられる。逆に見ると  $V_h$  は  $V_b$  ほどには低温で圧縮率が大きくなりえないことを示唆している。

高圧に比べて常圧での  $V^\infty$  の異常に大きな体膨張率も、(4)式の立場で見ると、バルク水が低温ほど圧縮されやすいという水の異常性に関係づけられるかもしれない。この異常性を別の角度から見ると、水の体膨張率は一般の液体とは異なり加圧と共に増加するからということになる。このことは(4)式を温度で微分して得られる(5)式でみると、加圧とともに右辺第三項が大きくなり、 $(\partial V^\infty / \partial T)_p$  ひいては  $\alpha^\infty$  を小さくするはずである。

$$(\partial V^\infty / \partial T)_p = (\partial V_{ex} / \partial T)_p + N(\partial V_h / \partial T)_p - N(V_b / \partial T)_p \quad (5)$$

この寄与を定量的に見積もるために、例としてエチルベンゼンについて400 MPaまでの加圧による部分モル体積の体膨張率 ( $V^\infty \alpha^\infty$  として) の変化

$$\Delta(\partial V^\infty / \partial T)_p \equiv (\partial V^\infty / \partial T)_p \text{ (at 400 MPa)} \\ - (\partial V^\infty / \partial T)_p \text{ (at 0.10 MPa)}$$

を見積もると**Fig.7** から  $-0.086 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  が得られる。一方(5)式右辺第3項について、400 MPaまでの加圧による部分モル体積の体膨張率の変化  $-N\Delta(\partial V^\infty / \partial T)_p$  は、 $N=36$  の場合、水の体膨張率とモル体積として  $0.26 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  と  $18.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (0.10 MPa) および  $0.45 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  と  $16.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (400 MPa) を用いると、<sup>40)</sup>  $-0.090 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  が見積もられる。これは先に見積もった400 MPaまでの加圧による部分モル体積の体膨張率の減少を十分説明し得る量である。もちろん(5)式の右辺第1,2項の寄与を含めるべきであるが、少なくとも第3項のbulk水の異常性の寄与は  $V^\infty$  の温度勾配に対して無視できない量であることを示している。

疎水性水和構造はクラスレートハイドレートとの類似性を持って想像されることが多い。<sup>6,41)</sup> すなわち溶質分子の周囲に水素結合によって秩序化された水分子（水和水）が配置した構造である。この場合クラスレートハイドレートに相当する疎水性水和領域（以後hsと略す）の体積  $V_{hs}$  とし、溶質分子とその周囲の水和水を含む領域の体積を考えると、 $V_{ex}$  と  $NV_h$  の和に相当する。すなわち  $V_{hs} = V_{ex} + NV_h$  である。ただし先に述べたように  $V_{ex} \ll NV_h$  である。(4)式からするとこの値は  $V^\infty + NV_b$  に相当する。**Fig.8** はエチルベンゼン水溶液で水和領域の水分子数を  $N=36$  としたときの  $V_{hs}$  とバルク水のモル体積  $V_b$  の温度圧力依存性を比較したものである。<sup>13)</sup> ただし両方とも400 MPa、298.2 Kでの値で規格化してある。この図でみる限り、水和領域の加圧による体積膨張は見られず単調に減少している。また  $V_{hs}$  と  $V_b$  の200 MPa以上の高圧側の挙動はほぼ一致している。200 MPa以下で圧力の低下とともにずれが大きくなる。というより  $V_b$  が異常に膨張しているようにみえる。この現象は常圧で知られている隙間の大きい水の構造性に由来していると考えられる。常圧での  $V_{hs}$  と  $V_b$  のずれは低温ほど顕著であり、この常圧での水のかさ高い構造性の存在を裏付けている。このような考えに基づくと、**Fig.8** の現象は以下のように理解できる。常圧のバルク水は隙間の大きいかさ高い構造を持っており、その構造は低温ほど顕著である。そのため277 K付近で  $V_b$  に極小を生じる。このかさ高い構造は200 MPaまでの加圧によって急激に壊される。一方水と領域ではそのようなかさ高い構造は明確ではなく、加圧によ

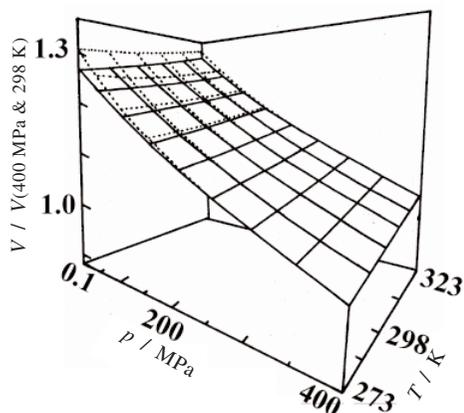


Fig.8  $V_b$  and  $V_{hs}$  of ethylbenzene in water, normalized to 400 MPa and 298.2 K.<sup>13)</sup> —,  $V_{hs}$ ; ····,  $V_b$ .

るそれらの破壊による体積減少の寄与はあったとしても小さいと考えられる。そのため200 MPa以下では $V_{hs}$ の圧縮率は $V_b$ ほど大きくない。200 MPa以上の高压力下ではバルク水のかさ高い構造が圧力によって破壊されたため、 $V_{hs}$ と $V_b$ の圧縮挙動はほぼ同じになっている。もちろんFig.8を描くのには水和領域の水分子数 $N$ という未確定な値を用いているが、これが大きな値になるほどバルク水からのずれは小さくなるだけで定性的な結論は変わることはない。

### 7. ナフタレン・アントラセンの水への 高压溶解挙動と部分モル体積

体積の加成性からするとエチルベンゼンより分子量の大きい炭化水素の方がより大きい疎水性の寄与が観測されるであろうとのねらいから、ナフタレン、アントラセン等の水への高压溶解度を測定した。<sup>42,43)</sup> その結果をFig.9に示す。いずれも溶解度の対数が圧力に対して直線的に減少していることがわかる。エチルベンゼンの場合のように極大を持たないのは溶質が固体でモル体積が液体より小さいからである。Fig.9にはないがピフェニルについて測定した高压溶解度の対数値も直線的に減少した。<sup>13)</sup> (2)式を用いると溶解に伴う体積変化を見積もることができる。ただし(3)式の溶質のモル体積 $V^*$ は液体ではなく固体のモル体積であるので、混乱を避けるために(3)式を(6)式に書き換える。常圧下での $V_{solid}^*$ はX線構造解析等から見積もることができる。

$$\Delta V_{sol}^0 = V_w^\infty - V_{solid}^* \quad (6)$$

それ故、 $\Delta V_{sol}^0$ と $V_{solid}^*$ との和から水中でのナフタレンやアントラセンの部分モル体積 $V^\infty$ を見積もることができる。結果としてナフタレンで $V_w^\infty = 122.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、アントラセンで $V_w^\infty = 158.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ を得た。2章で述べたよう

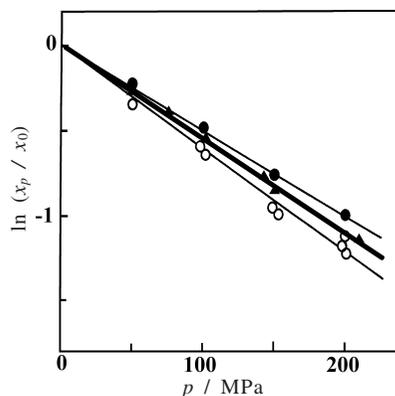


Fig.9 Logarithm of the solubility of naphthalene ( $\blacktriangle$ ),<sup>42)</sup> anthracene ( $\circ$ )<sup>43)</sup> and phenanthrene ( $\bullet$ )<sup>43)</sup> in water at 298.2 K.

にこれらの値は溶液の密度測定からは見積もることができず高压溶解度からのみ得られる値である。

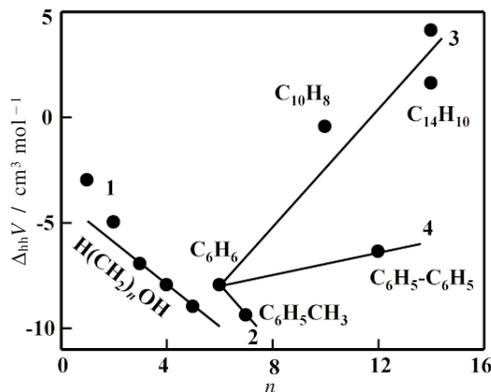
別途、疎水性溶媒として四塩化炭素を用いて部分モル体積 $V_{oil}^\infty$ を密度測定から見積もり、 $V_w^\infty$ 値との差から(1)式の疎水性水和に伴う体積変化 $\Delta_{hh}V^0$ を見積もることができる。その結果をFig.10に示した。<sup>44)</sup> ここでは疎水性水和に伴う体積変化を溶質分子中の炭素原子数に対してプロットしてある。Series 1と2は負の勾配を持つ直線で2章で述べたメチレン基あたり $-0.3 \sim -1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ の負の寄与を示している。これに対してSeries 3の直線は正の勾配を持っており、疎水性水和に伴う体積変化は必ずしも負だけではないことを示している。さらにベンゼンからピフェニルへ引いた直線は別の勾配を持っており、芳香環でも分子構造の違いに依存してくることを示している。

Fig.11はFig.10の直線の勾配( $d\Delta_{hh}V/dn$ )をそれぞれのSeriesの分子の長軸周りの回転分子直径 $dr$ に対してプロットしてある。直線関係が認められ、しかも偶然なのかどうかかわからないが、<sup>46)</sup> クラスレートハイドレートの最大包接内径 $0.66 \text{ nm}$ <sup>45)</sup>で $d\Delta_{hh}V/dn$ がほぼゼロになっている。

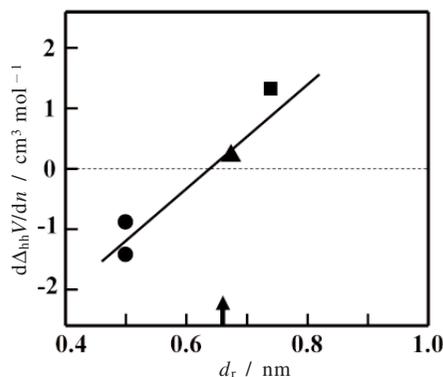
Kauzmann以来半世紀の長い間、常圧下において疎水性分子が油相から水相へ移行するときの体積変化(すなわち疎水性水和に伴う体積変化)は負であるとされてきたが、これはもっぱらアルキル鎖を疎水性水和のモデル物質として眺めてきたからにすぎない。疎水性物質としてもう少し広い視野で眺めてみる必要があるであろう。

### 8. ナフタレン・アントラセンの水の中の 部分モル体積の圧縮率

Fig.9のナフタレンやアントラセンの水への高压溶解度で



**Fig.10**  $\Delta_{hh}V$  of aromatic hydrocarbons and n-alcohols at 298.2 K and 0.10 MPa.<sup>44)</sup> n: carbon-atom number of the solutes. Series 1: n-alcohols (n = 1 ~ 5). Series 2: benzene and toluene (n = 6 and 7). Series 3: benzene, naphthalene, anthracene (+ 1.4 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) and phenanthrene (+ 4.1 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) (n = 6, 10, 14, and 14). Series 4: benzene and biphenyl (n = 6 and 12).



**Fig.11**  $d\Delta_{hh}V/dn$  vs.  $d_{rot}$  for the series of hydrophobic molecules shown in Fig.10.<sup>44)</sup> ●, series 1 and 2; ■, series 3; ▲, series 4. ↑ shows the largest inner diameter of clathrate hydrate.

もう一つ注目すべき点は、溶解度の対数が圧力に対して直線になることである。このことは(2)式によると $\Delta V_{sol}^{\circ}$ が圧力に依存しないことを意味している。さらに固体のモル体積 $\Delta V_{solid}^{\circ}$ が熱力学的に加圧によって減少しなければならぬことからすると、(6)式よりナフタレンやアントラセンでは水中の部分モル体積 $V_w^{\infty}$ は(極大を持つことなしに)加圧によって減少することになる。これはFig.7のアルキルベンゼンの部分モル体積が極大を持つことと対比すべき挙動である。すなわち同じ炭化水素でもナフタレンやアントラセンではクラスレート/ヒドレートで想像されるような特別な水和構造は確認できない。逆に見れば、ナフタレンやアントラセンとの対比によって、メチレン基の $V_w^{\infty}$ の負の圧縮率は(疎水性)水和水の圧縮され難さを強調しているようにも見える。Fig.9は298.2 Kでの測定であるが、最近の測定では負の圧縮率がより顕著になるとと思われる低温(273 K)でも、ナフタレンの溶解度の対数は直線のままである。<sup>44)</sup>

エントロピーや熱容量では両者の違いがどのように見えるのか興味のもたれるところである。

### 9. まとめ

今回紹介した疎水性水和のモデル系としてのエチルベンゼンのゆがんだ部分モル体積-p-T曲面 (Fig.7) は、負の圧縮率など、常圧での従来から知られていたアルキル鎖の挙動と矛盾しない。また曲面のゆがみはFig.8によれば水和水の異常というよりもバルク水そのものの一般に知られてい

る特徴的挙動、すなわち「水の等温圧縮率は低温ほど大きく、その効果は加圧とともに消失する」ことに起因しているように見える。一方、ナフタレンやアントラセンでは負の圧縮率など部分モル体積のゆがんだ挙動はみられそうにない。

これまで疎水性水和のモデル物質として測定されてきたのはアルキル鎖であり、その体積の特徴を疎水性水和の特徴と見なしてきたにすぎない。水に溶けにくい、水に疎な物質が疎水性物質であるが、同じ炭化水素でも脂肪族と芳香族だけでもこのような違いがあり得ることになる。また疎水性分子の大きさが影響している可能性もでてきた。前世紀中頃に熱容量、エントロピーが異常に小さいことから始まった「疎水性水和」の議論を収斂させるために炭化水素の高圧溶解挙動を調べてきたが、事態をより複雑にしているようにも見える。しかし、さらに広い範囲で疎水性水和を眺めることで、疎水性水和の理解は深まるはずである。Kauzmann<sup>47)</sup>も述べていたように、眺めやすいところだけを眺めるのではなく、見えにくいところを見ようとするのが大事である。このためにも高圧発生装置の開発に、より一層力を注いで行きたい。

### 文 献

- 1) S. Sawamura, N. Egoshi, Y. Setoguchi, H. Matsuo, *Fluid Phase Equilibria* **254**, 158 (2007).
- 2) S. Sawamura and N. Fujita, *Carbon* **45**, 965 (2007).
- 3) H. Matsuo, Y. Suzuki, and S. Sawamura, *Fluid Phase Equilibria* **20**, 227 (2002).
- 4) Y. Suzuki, H. Matsuo, Y. Koga, K. Mukae, T. Kawakita, and S. Sawamura, *High Press. Res.* **21**, 93 (2001).

- 5) S. Sawamura, *Pure and Appl. Chem.* **79**, 861 (2007).
- 6) W. Kauzmann, *Adv. Protein Chem.* **14**, 1 (1959).
- 7) O. Kratky, H. Leopold, and H. Stabinger, *Z. Angew. Phys.* **27**, 273 (1969).
- 8) J. T. Edward, P. G. Farrell, and F. Shahidi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1** 73, 705 (1977).
- 9) H. Høiland, *J. Solution Chem.* **9**, 857 (1980).
- 10) T. Nakajima, T. Komatsu, and T. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 783 (1975).
- 11) S. Harada, T. Nakajima, T. Komatsu, and T. Nakagawa, *J. Solution Chem.* **7**, 463 (1978).
- 12) G. Roux, G. Perron, and J. E. Desnoyers, *J. Solution Chem.* **7**, 639 (1978).
- 13) S. Sawamura, *AIP Conf. Proc.* **716**, 175 (2003).
- 14) J. T. Edward, P. G. Farrell, and F. Shahidi, *Can. J. Chem.* **57**, 2585 (1979).
- 15) J. T. Edward, P. G. Farrell, and F. Shahidi, *Can. J. Chem.* **57**, 2887 (1979).
- 16) F. Shahidi, P. G. Farrell, and J. T. Edward, *J. Phys. Chem.* **83**, 419 (1979).
- 17) J. T. Edward, P. G. Farrell, and F. Shahidi, *J. Phys. Chem.* **82**, 2310 (1978).
- 18) P.-A. Leduc, J.-L. Fortier, and J. E. Desnoyers, *J. Phys. Chem.* **78**, 1217 (1974).
- 19) Y. Taniguchi and K. Suzuki, *J. Phys. Chem.* **87**, 5185 (1983).
- 20) B. Lee, *J. Phys. Chem.* **87**, 112 (1983).
- 21) S. Sawamura, K. Nagaoka, and T. Machikawa, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2429 (2001).
- 22) D. M. Alexander, *J. Chem. Eng. Data* **4**, 252 (1959).
- 23) M. Sakurai, K. Nakamura, and K. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 1580 (1994).
- 24) S. Cabani, G. Conti, and E. Matteoli, *J. Solution Chem.* **5**, 751 (1976).
- 25) M. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1596 (1973).
- 26) M. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1695 (1990).
- 27) G. I. Makhatadze and P. L. Privalov, *J. Chem. Thermodyn.* **20**, 405 (1988).
- 28) W. L. Masterton, *J. Chem. Phys.* **22**, 1830 (1954).
- 29) T. Nakajima, T. Komatsu, and T. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 788 (1975).
- 30) D. P. Kharakoz, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5634 (1991).
- 31) H. Hoiland and E. Vikingstad, *Acta Chem. Scand. A* **30**, 692 (1976).
- 32) M. Kikuchi, M. Sakurai, and K. Nitta, *J. Chem. Eng. Data* **40**, 935 (1995).
- 33) T. V. Chalikian, A. P. Sarvazyan, and K. J. Breslauer, *J. Phys. Chem.* **97**, 13017 (1993).
- 34) T. V. Chalikian, A. P. Sarvazyan, and K. J. Breslauer, *Biophys. Chem.* **51**, 89 (1994).
- 35) F. J. Millero, F. Vinokurova, M. Fernandez, and J. P. Hershey, *J. Solution Chem.* **16**, 269 (1987).
- 36) D. P. Kharakoz, *Biochemistry* **36**, 10276 (1997).
- 37) S. Sawamura, K. Kitamura, and Y. Taniguchi, *J. Phys. Chem.* **93**, 4931 (1989).
- 38) G. Ravinshanker, P. K. Mehrotra, M. Mezei, and D. L. Beveridge, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4102 (1984).
- 39) W. L. Jorgensen, J. Gao, and C. Ravimohan, *J. Phys. Chem.* **89**, 3470 (1985).
- 40) L. T. Minassian, P. Pruzan, and A. Souldard, *J. Chem. Phys.* **75**, 3064 (1981).
- 41) 鈴木啓三, 水および水溶液 (共立, 1980).
- 42) S. Sawamura, M. Tsuchiya, T. Ishigami, Y. Taniguchi, and K. Suzuki, *J. Solution Chem.* **22**, 727 (1993).
- 43) S. Sawamura, *J. Solution Chem.* **29**, 369 (2000).
- 44) 投稿準備中.
- 45) J. P. Lederhos, R. L. Christiansen, and E. D. Sloan, *Fluid Phase Equilibria* **83**, 455 (1993).
- 46) T. Imai, Y. Hisadomi, S. Sawamura, and Y. Taniguchi, *J. Chem. Phys.* **128**, 044502 (2008).
- 47) W. Kauzmann, *Nature* **375**, 763 (1987).

## 要 旨

高压溶解度からアルキルベンゼンやナフタレンのような水に溶けにくい物質の部分モル体積を見積もってきた。その結果、Kauzmann以来、疎水性水和に伴う体積変化は負の値であると言われてきたが、溶質によっては正の値にもなることがわかってきた。さらに溶質分子の分子直径との相関も見られる。また、疎水性分子の水中の部分モル体積の等温圧縮率は低温では負の値であるが、これも溶質の種類によっては必ずしも負の値にはならないことが明らかになってきた。部分モル体積は通常密度の濃度勾配から見積もられるが、水の中のナフタレンのように溶解しにくい物質では、高压溶解度からの熱力学的解析による方法が有用な手段である。



澤村精治 Seiji Sawamura  
立命館大学生命科学部応用化学科, Dept.  
of Applied Chemistry, College of Life  
Science, Ritsumeikan Univ.,  
Tel. 077-566-1111, Fax. 077-561-2659  
e-mail: sawamura@sk.ritsumei.ac.jp  
研究テーマ: 高压力下における溶液物性  
と反応  
趣味: 水泳, 音楽