(昭和48年7月2日受理)

アルコールのヒドロトロピーについて

信州大学繊維学部 三石 賢・南部 育
石井直子

ON THE HYDROTROPIC BEHAVIOURS OF ALCOHOLS

By Masaru Mitsuishi, Sodatsu Nanbu and Naoko Ishii

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University
Ueda, Nagano Prefecture

The solubilities of 1-aminoanthraquinone(MAAQ), 1,4-diaminoanthraquinone(DAAQ) and 1,4,5,8-tetra-aminoanthraquinone(TAAQ) in water and in the mixtures of water and alcohols such as methanol, ethanol and n-propanol were determined at 20, 25, 30, 40 and 50°C. From the solubility data the thermodynamic parameters for the transfer of aminoanthraquinone compounds(AAQ) from water to the water-alcohol mixtures were calculated.

On the basis of the thermodynamic parameters, the hydrotropic behaviours of alcohol on the AAQ's are discussed. The following results were obtained:

(1) The solubilities of the AAQ's were larger in water-alcohol mixtures than in water. The effects of alcohols on the solubilities of the AAQ's increase in the order of methanol, ethanol and n-propanol.

(2) The free energy changes were negative. As to the number of amino groups in the AAQ and the alcohol, the enthalpy changes were found to vary from about +4.5 to -5.8 Kcal/mol and the entropy changes from about +17 to -13 cal/deg. mol.

(i) The enthalpy and entropy changes of the MAAQ were positive in all the mixtures of water and alcohol.

(ii) The enthalpy and entropy changes of the DAAQ were positive in water-methanol mixtures, and they were negative in water-ethanol and in water-n-propanol mixtures.

(iii) The enthalpy and entropy changes of the TAAQ were negative in all the mixtures of water and alcohols.

(iv) The enthalpy change of AAQ was found to decrease with the increase in the length of alkyl chain of alcohols.

(3) Assuming the presence of ice-like structure of water around the MAAQ and alcohol molecules, the positive enthalpy and entropy changes can be explained by means of hydrophobic interactions between the hydrophobic portions of the MAAQ and alcohol molecules. The negative enthalpy changes for the transfer of the AAQ's containing two or four amino groups may suggest that the adduct between the AAQ and alcohol is formed to be hydrated.

(Received July 2, 1973)

1. 緒 言

ヒドロトロピーの機構は二つの立場から検討されているとみることができる。その一つは主としてヒドロトロブ剤の分子構造に着目してその作用機構を明らかにしようと試みており¹⁾、他は主としてヒドロトロブ剤を含む溶液に着目してヒドロトロピーを取り扱っている²⁾。

著者らはこれら両者とはわずかに観点をかえて種々の数の特定置換基(たとえばアミノ基)を含む一連の化合物を被ヒドロトロブ剤として選んでアルコールのヒドロトロピーについて検討しようと考えた。すなわち、被

ヒドロトロブ剤としては、アミノ基の置換数が1, 2 および4個のアミノアントラキノン化合物を用い、それらの化合物の純水、水とメタノール、エタノールおよびn-プロパノールとの混合系での溶解度から、溶解過程の熱力学的パラメータを求め、その結果に基づいてヒドロトロピーの機構について考察した。

2. 実験試料と方法

2.1. アミノアントラキノン化合物

本実験に用いたアミノアントラキノン化合物(AAQと略記する)は1-アミノアントラキノン(MAAQと

Table 1 Aminoanthraquinone Compounds used in the experiment.

Aminoanthraquinone Compounds	Melting points °C	Nitrogen contents(%)	
		obs.	calcu.
1-aminoanthraquinone	253	6.26	6.27
1, 4-diaminoanthraquinone*	267	11.34	11.76
1, 4, 5, 8-tetra-aminoanthraquinone*	328	20.70	21.20

* Commercial compounds were supplied by Mitsui-Toatsu Chemical Industries Co.

略記する), 1, 4-ジアミノアントラキノン(DAAQと略記する)および1, 4, 5, 8-テトラアミノアントラキノン(TAAQと略記する)の3種類であっていずれもEgertonら⁹⁾と同様な方法によって精製した。Table 1には3種のAAQの融点および窒素含量を示した。

2.2 アルコール類

本実験に用いたアルコール類は, メタノール, エタノールおよび*n*-プロパノールであっていずれも市販試薬特級品をそのまま用いた。

2.3 溶解度の測定

水および水-アルコール系へのAAQの溶解度は次のように求めた。すなわち適量のAAQを所定濃度の溶媒に加え, 恒温槽中に設置した振盪機を用いて数時間振盪した後, 溶解平衡に達するまで3日間放置した。ついで沈澱上の上澄液を採取し, ガラスフィルターNo. 4を用いてろ過し, 同種のアルコールで希釈後, 分光光度計(島津製作所製光電分光光度計QV-50型)を用いて比色法によって濃度を決定し溶解度を求めた。なお, アルコールの濃度は0.031, 0.061, 0.092, 0.122および0.153(モル分率)の5種類, 温度は20, 25, 30, 40および50±0.1°Cにおいて測定を行なった。

3. 実験結果および考察

アルコールのモル分率が0.031, 0.061, 0.092, 0.122および0.153の水とメタノール, エタノールおよび*n*-プロパノールとの混合系および純水中におけるMAAQ, DAAQおよびTAAQの溶解度を20, 25, 30, 40および50±0.1°Cにおいて求めた。その典型的な例として25°Cにおける溶解度曲線をFig.1に示した。

Fig.1から次のことがわかる。

(i) 水-アルコール系中におけるMAAQ, DAAQおよびTAAQの溶解度は純水中におけるそれよりも大きく, アルコールの混合割合が大になるにしたがって増加する。

(ii) AAQの溶解度に対するアルコールの効果は, メタノール, エタノール, および*n*-プロパノールの順序で大きくなる。

これらと同様なアルコールのヒドロトロプ効果はし

Fig.1 Solubilities of aminoanthraquinone compounds in water-alcohol mixtures (X_A : mole fraction of alcohol) at 25°C.

1. 1-aminoanthraquinone in water-methanol mixtures.
2. 1-aminoanthraquinone in water-ethanol mixtures.
3. 1-aminoanthraquinone in water-*n*-propanol mixtures.
4. 1, 4-diaminoanthraquinone in water-methanol mixtures.
5. 1, 4-diaminoanthraquinone in water-ethanol mixtures.
6. 1, 4-diaminoanthraquinone in water-*n*-propanol mixtures.
7. 1, 4, 5, 8-tetra-aminoanthraquinone in water-methanol mixtures.
8. 1, 4, 5, 8-tetra-aminoanthraquinone in water-ethanol mixtures.
9. 1, 4, 5, 8-tetra-aminoanthraquinone in water-*n*-propanol mixtures.

ばしば認められているが⁴⁾, AAQの溶解に対してアルコールが有効に作用すること, およびその溶解に対してアルコールのアルキル基が重要な役割を果たしていることが推定できる。

これらの実験結果が提供する情報を詳細に検討するために, 水系中のAAQを水-アルコール混合系中へ移すに伴う自由エネルギー変化, ΔF_{tr} , エンタルピー変化, ΔH_{tr} , およびエントロピー変化, ΔS_{tr} , をそれぞれ(1), (2)および(3)式から求めた。すなわち,

$$\Delta F_{tr} = -RT \ln \left(\frac{S_{WA}}{S_W} \right) \quad (1)$$

$$\Delta H_{tr} = -R \frac{d \ln \left(\frac{S_{WA}}{S_W} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (2)$$

$$\Delta S_{tr} = \frac{1}{T} (\Delta H_{tr} - \Delta F_{tr}) \quad (3)$$

ここで S_W および S_{WA} はそれぞれAAQの純水および水-アルコール系における溶解度である。

(1)式から求めた ΔF_{tr} には有意と思われる温度依存性が認められた。(2)式にしたがって $\ln(S_{WA}/S_W)$ を $1/T$ に対してプロットした図はほぼ直線を与えることがわかったので, ΔH_{tr} には有意な温度依存性はないことがわかった。そこでTable 2には ΔF_{tr} の温度依存性について示すために若干の ΔF_{tr} をあげた。またTable 3には(1)~(3)式によって求めた熱力学的パラメータのうち, 25℃, アルコールのモル分率が0.092における結果を例として示した。

Table 2および3から次のことがわかる。

(i) MAAQの水-メタノール, 水-エタノールおよび水-n-プロパノール系への移行に伴う ΔF_{tr} は温度が上昇するにしたがって, その負値が大きくなる。

25℃におけるMAAQの ΔH_{tr} と ΔS_{tr} とは全ての水-

Table 2 Temperature dependences of some of free energy changes (cal/mol) for the transfer of aminoanthraquinone compounds from water to water-alcohol mixtures.

Mixtures	Alcohol (mol fraction)	Temperature(°C)				
		20	25	30	40	50
1-aminoanthraquinone						
Water-methanol	0.061	- 320	- 360	- 450	- 600	- 720
Water-ethanol	0.061	- 960	-1020	-1060	-1150	-1220
Water- <i>n</i> -propanol	0.061	-2060	-2090	-2130	-2170	-2250
1, 4-diaminoanthraquinone						
Water-methanol	0.092	- 880	- 890	- 890	- 900	- 890
Water-ethanol	0.092	-1600	-1590	-1610	-1590	-1540
Water- <i>n</i> -propanol	0.092	-2810	-2770	-2680	-2640	-2540
1, 4, 5, 8-tetra-aminoanthraquinone.						
Water-methanol	0.122	-1240	-1190	-1150	-1050	- 970
Water-ethanol	0.122	-1950	-1910	-1890	-1870	-1690
Water- <i>n</i> -propanol	0.122	-3460	-3220	-3130	-3070	-2990

Table 3 Free energy changes(ΔF_{tr}), enthalpy changes(ΔH_{tr}) and entropy changes(ΔS_{tr}) for the transfer of aminoanthraquinone compounds from water to water-alcohol mixtures (alcohol mol fraction: 0.092) at 25℃.

Mixtures	ΔF_{tr} , cal/mol	ΔH_{tr} , cal/mol	ΔS_{tr} , cal/deg·mol
1-aminoanthraquinone			
Water-methanol	-690	+4500	+17
Water-ethanol	-1550	+2900	+15
Water-n-propanol	-2770	+2030	+16
1, 4-diaminoanthraquinone			
Water-methanol	-880	+2030	+10
Water-ethanol	-1600	-1890	-1
Water-n-propanol	-2740	-2910	-1
1, 4, 5, 8-tetra-aminoanthraquinone			
Water-methanol	-850	-2030	-4
Water-ethanol	-1400	-5380	-13
Water-n-propanol	-2650	-5810	-11

アルコール系においてともに正の値を示す。また ΔH_{tr} はメタノール、エタノール、*n*-プロパノールの順、すなわち、アルコールのアルキル基が大きくなるにしたがって減少する。

(ii) DAAQの水から水-メタノール系へ移るに伴う ΔF_{tr} は温度が上昇するにしたがって、その負値はわずかに増加する傾向にある。しかし、水-エタノール系の場合には ΔF_{tr} は温度によってほとんど変わらず、水-*n*-プロパノール系の場合には温度の上昇とともにわずかに減少する。 ΔH_{tr} および ΔS_{tr} は水-エタノール、水-*n*-プロパノール系においてはともに負となる。また ΔH_{tr} はメタノール、エタノール、*n*-プロパノールの順序で減少する。

(iii) TAAQの ΔF_{tr} は水-メタノール、水-エタノール、水-*n*-プロパノール系において、その負値が温度の上昇とともに小さくなる。 ΔH_{tr} および ΔS_{tr} は全ての系においてともに負である。また ΔH_{tr} はアルコールのアルキル基が大きくなるにしたがって小さくなる。

(i)~(iii)において指摘したように、AAQの水から水-アルコール系へ移るに伴う ΔF_{tr} 、 ΔH_{tr} および ΔS_{tr} はAAQ分子中に含まれているアミノ基の数とアルコールの種類に依存している。

また3種のAAQに共通な結果としては次のことがあげられる。

(iv) アルコールのアルキル基が大きくなるにしたがって ΔF_{tr} の負値が大きくなる。

(v) アルコールのアルキル基が大きくなるにしたがって ΔH_{tr} は減少する。

(iv) および (v) にあげた結果は、当然AAQの溶解にはアルコールのアルキル基が重要な役割を果していることを示唆している。

(v) にあげた結果は、アゾベンゼンの溶解に対するアルコールの効果の際に見られる ΔH_{tr} の傾向¹⁾とは対照的である。(v) にあげた結果は、AAQの水-アルコール系への溶解には、AAQとアルコールとの間に発熱的相互作用が存在することを示唆している。

ここで、 ΔH_{tr} を発熱的相互作用によるエンタルピー変化 $\Delta H_{tr(EXO)}$ と吸熱的相互作用によるエンタルピー変化 $\Delta H_{tr(END)}$ との和によって表わして考察をすすめる。すなわち、

$$\Delta H_{tr} = \Delta H_{tr(EXO)} + \Delta H_{tr(END)} \quad (4)$$

ただし、 $\Delta H_{tr(EXO)} < 0$

$$\Delta H_{tr(END)} > 0$$

である。

$\Delta H_{tr(EXO)}$ の原因となるような相互作用としては、AAQ分子の構造から考えて、双極子-双極子相互作用、

双極子-誘起双極子相互作用など極性 van der Waals 力による相互作用、無極性 van der Waals 力による相互作用および AAQ 分子と溶媒成分との間の水素結合による相互作用などがあげられよう。また $\Delta H_{tr(END)}$ の原因となる相互作用としては、溶媒構造の変化、たとえば水の3次元構造^{*1}の減少、溶媒成分間の水素結合の切断などが考えられる。この水の3次元構造の減少はAAQとアルコール分子との疎水的相互作用^{*2}の存在を意味し、 $\Delta H_{tr(END)}$ には正の ΔS_{tr} が伴うのが一般である。

このような種々の原因によって生じる $\Delta H_{tr(EXO)}$ と $\Delta H_{tr(END)}$ とが相殺されて、 ΔH_{tr} は正あるいは負となる。

次に上述の ΔH_{tr} の内容を考慮しながら Table 3 の熱力学的パラメータに基づいて MAAQ、DAAQ および TAAQ の混合溶媒中における溶解機構について考察をすすめた。

(i) にあげたように3種のAAQのうち、ただ1個のアミノ基を含むMAAQに限って全ての水-アルコール系において ΔH_{tr} および ΔS_{tr} がともに正値をとる。すなわちMAAQが純水から水-アルコール系へ移る過程はエネルギー的には不利であって、エントロピー項の寄与に負う。このことはMAAQの溶解にはMAAQとアルコール分子との間の疎水的相互作用が関与していることを示唆している。しかし一方においてアルコールのアルキル基が大きくなるにしたがって ΔH_{tr} の正値が減少することが認められる。これは、アルキル基が大きくなるにしたがって(4)式の $\Delta H_{tr(EXO)}$ が大きくなるか、 $\Delta H_{tr(END)}$ が小さくなるかのいずれか一方、あるいは両方が同時に起こるためであろう。この場合、アルキル基の疎水的性質から考えて、 $\Delta H_{tr(END)}$ の減少よりは $\Delta H_{tr(EXO)}$ の増大を考える方が不合理ではないだろう。したがって ΔH_{tr} がアルキル基の大きくなるとともに減少する原因としてはアントラキノン核とアルキル基との間の van der Waals 力のほかに、ヒドロロビーの機構に関する Rathら¹⁾ の考え方のようにMAAQ分子とアルコール分子から形成された付加物の極性基に対していくつかの水分子が溶媒和するような相互作用を考慮するならば、アルコールのアルキル基が大きくなるにしたがって、 ΔH_{tr} が減少する事実を十分に説明することができるものと考えられる。

(ii) にあげたように2個のアミノ基を含むDAAQの

*1 水に少量のアルコールを溶解した際に起る熱力学的諸量から推定して、アルコール分子周辺の水は、純水中におけるよりも強力な3次元構造を組み立てているものと考えられている。したがってその水構造はアルコール分子、あるいは第3成分の動向によって変化するものと考えられる^{8,9)}。

*2 Kauzman-Nemethy-Scheragaの意味における hydrophobic interaction をいう⁷⁾。

場合には、水-メタノール系に限って ΔH_{tr} , ΔS_{tr} はともに正值をとり、他の水-エタノール、水-*n*-プロパノール系においてはともに負値を示している。水-メタノール系において ΔH_{tr} , ΔS_{tr} がともに正值をとる原因としては、MAAQ の場合と同様な挙動を考えることができよう。また ΔH_{tr} および ΔS_{tr} がともに負値をとる原因としては、MAAQ の場合よりもさらに大きい $\Delta H_{tr(EXO)}$ の相互作用と、より小さい $\Delta H_{tr(END)}$ の相互作用を考慮しなければならないだろう。

$\Delta H_{tr(END)}$ が減少する原因の一つとしては次のような考え方ができる。たとえば Allen ら⁸⁾ は DAAQ の UV 分光学的検討によって、I 構造が共鳴混成体として存在するものと考えている。I 構造のイオン化した基が周辺の溶媒の構造を破壊する可能性は十分に考えられるので⁹⁾,

MAAQ の場合に考えたような疎水的相互作用による $\Delta H_{tr(END)}$ は減少するだろう。

また $\Delta H_{tr(EXO)}$ の増大の原因としては、同じ I 構造の荷電基と溶媒成分の双極子との間には極性 van der Waals 力による相互作用の存在を推定することができる。そのほかに MAAQ よりも 1 個増加しているアミノ基と溶媒分子との相互作用を考慮すれば $\Delta H_{tr(EXO)}$ の増大を説明することができよう。これらの $\Delta H_{tr(END)}$ の減少と $\Delta H_{tr(EXO)}$ の増大とが相殺されて、結果的には ΔH_{tr} が負値をとる。 ΔS_{tr} が負であることも、DAAQ が多くの溶媒分子と結合するであろうことを示唆している。

(iii) にあげたように 4 個のアミノ基を含む TAAQ は MAAQ の場合とは全く対照的な結果を示している。すなわち、3 種類の水-アルコール系において、 ΔH_{tr} および ΔS_{tr} はアルコールの混合割合とは関係なくともに負値を示している。この ΔH_{tr} が負値をとるのは $\Delta H_{tr(EXO)}$ がかなり大きいためであろう。その原因としては先ず DAAQ のところで述べたような荷電基と溶媒分子間の極性 van der Waals 力による相互作用をあげることができよう。また DAAQ よりも 2 個増加したアミノ基と溶媒分子との間の相互作用が考えられる。このような $\Delta H_{tr(EXO)}$ の原因となる相互作用が大きいことは、 ΔS_{tr} がかなりの負値を示すことから納得することができる。

(iv) および (v) にあげたように、3 種類の AAQ に共通した結果としては、それぞれの AAQ について、アルコールのアルキル基が大きくなるにしたがって ΔF_{tr} およ

び ΔH_{tr} は次第に減少することである。このことは AAQ 分子とアルコール分子の間にはアルキル基の大きさと関係があり、しかも $\Delta H_{tr(EXO)}$ の原因となるような相互作用が存在することを示唆している。溶液中においては芳香環に対してアルキル基は平行に近接して存在することについて、いくつかの NMR 分光学的証拠が報告されていることを^{10,11)} 考慮するならば、アントラキノン核に対してアルコールのアルキル基が van der Waals によって結合するような相互作用を推定することができる。そのような相互作用は当然、アルキル基の大きいアルコールの方が大きいと考えられるので $\Delta H_{tr(EXO)}$ は大きくなり、安定な付加物を形成するものと考えられることができる。この付加物が溶解するためには付加物中の親水性基に対して水分子が溶媒和することが必要である。かように考えるならば、安定な付加物を形成しうるアルコール分子を含む系の方が、安定な水と付加物の形成が可能となり、したがって溶解度は大きくなるものと考えられることができる。

以上に述べたように AAQ に対するアルコールのヒドロトロプ挙動は被ヒドロトロブ分子たる AAQ の含むアミノ基の数によってかなり異なることがわかる。たとえば水に対する溶解度が最も小である MAAQ では ΔH_{tr} , ΔS_{tr} はともに正であるのに対して、2 個あるいは 4 個のアミノ基を含む DAAQ, TAAQ では ΔH_{tr} , ΔS_{tr} はともに負となった。しかし、いずれの AAQ でもアルコールのアルキル基が大きくなるにしたがって、 ΔH_{tr} は次第に減少する事実から、上述のようにアントラキノン核とアルキル基とが近接した付加物を形成するものと推論した。そこで AAQ が水-アルコール系に溶解する機構としては、Fig. 2 に示すようにアントラキノン核に対してアルコールが結合することによって付加物を形成し、それに水分子が溶媒和することによって溶解するような過程を推定することができる。ただし、Fig. 2 では予想されるアミノ基に対する溶媒の結合状態は、図が複雑となるので省略した。

Fig. 2 Hydrotropic behaviour of alcohol on aminoanthraquinone.

4. 総括

1-アミノアントラキノン(MAAQ), 1,4-ジアミ

ノアントラキノン(DAAQ)および1, 4, 5, 8-テトラアミノアントラキノン(TAAQ)の水、水-メタノール、水-エタノールおよび水-n-プロパノール系への溶解度をそれぞれ20~50℃において測定し、アミノアントラキノン化合物(AAQ)が水系から水-アルコール系へ移るに伴う熱力学的パラメータを求め、それに基づいてアルコールのヒドロトロピーについて検討したところ次のような結果が得られた。

(1) いずれのAAQの溶解度も純水よりはアルコールを含む系における方が大きく、ヒドロトロブ効果はメタノール、エタノール、n-プロパノールの順に大きくなることわかった。

(2) いずれのAAQの移行に伴う自由エネルギー変化も全て負であって、その負値は、アルコールの混合割合が大きくなるにしたがって、およびアルコールのアルキル基が大きくなるにしたがって、大きくなった。移行に伴うエンタルピー変化、およびエントロピー変化はAAQ分子中のアミノ基の数とアルコールの種類によってかなり異なることがわかった。

(i) MAAQのエンタルピー変化、エントロピー変化は、全ての水-アルコール系において正であった。

(ii) DAAQのエンタルピー変化、エントロピー変化の符号はアルコールの種類によって異なり、メタノールの場合にはともに正、エタノール、n-プロパノールの場合にはともに負であった。

(iii) TAAQのエンタルピー変化、エントロピー変化は全ての水-アルコール系においてともに負であった。

(iv) エンタルピー変化はアルコールのアルキル基が大きくなるにしたがって減少した。

(3) (1)および(2)の結果を考慮すれば、アミノ基が1

個のMAAQのヒドロトロピーには疎水的相互作用が関与していると考えられる。またアミノ基が2個あるいは4個のDAAQあるいはTAAQのアルコールによるヒドロトロピーには発熱的過程、たとえば広義のvan der Waals力による相互作用、水素結合による相互作用などが関与していると考えられる。

参 考 文 献

- 1) たとえば
H. Rath, J. Rau, D. Wagner; *Melliand Textilber.*, **43**, 718(1962)
H. Rath, J. Rau, D. Wagner; *ibid.*, **44**, 969(1963)
- 2) たとえば
高岸, 片山, 黒木; 織学誌, **25**, 373(1969)
高岸, 片山, 黒木; 同誌, **25**, 381(1969)
- 3) G. S. Egerton, A. G. Roack; *J. S. D. C.*, **74**, 401(1958)
- 4) 高岸, 片山, 松岡, 小西, 黒木; *Kolloid-Z.*, **232**, 699(1969)
- 5) J. S. Rowlinson "Liquid and Liquid Mixtures" 2nd ed., Butterworth, London (1969)
- 6) G. L. Bertrand, F. J. Millers, C. Wu, L. G. Hepler; *J. Phys. Chem.*, **70**, 699(1966)
- 7) たとえば
G. Némethy; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **5**, 106(1966)
- 8) C. H. F. Allen, C. V. Willson, G. F. Frame; *J. Org. Chem.*, **7**, 169(1942)
- 9) G. Némethy, H. A. Scheraga; *J. Phys. Chem.*, **66**, 1773(1962)
- 10) J. V. Hatton, R. E. Richards; *Mol. Phys.*, **5**, 139(1962)
- 11) 高岸, 片山, 黒木; 織学誌, **25**, 411(1969)